PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 14 — 15. Juli 1932 — Redaktionsschluß für Nr. 16 am 1. August 1932. — 33. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

J. G. Kirkwood, Erweiterung der Summensätze für Alkalien mit einer Anwendung auf den Starkeffekt. S. 521.

C. T. Zahn, Freie Drehbarkeit und die Dipolmomente von Formamid, Äthylenchlorhydrin, Äthylenglykol, Äthylendiamin und Bernsteinsäurediäthylester. S. 525.

W. Pupp, Sicherungsanlage für unbeaufsichtigten Dauerbetrieb von Hochvakuumpumpen. S. 530.

H. Hoyer und L. Pungs, Begleiterscheinungen beim elektro-optischen Kerreffekt im Hochfrequenzfelde. S. 531.

M. E. Spaght, Dispersion der Leitfähigkeit einiger wässeriger Elektrolytmischungen. S. 534.

K. Jablczynski, Über die Zustandsgleichung von van der Waals. I. S. 536.

C. Störmer, Fortschritte in der Nordlichtphotographie. S. 543.

R. Rinkel, Bestimmung von Elektrometer-Kapazitäten. S. 544.

C. J. Gorter, Zur Interpretation des Curie-Weißschen Gesetzes. S. 546.

M. Laporte, Bemerkung zu der Arbeit von G. Stetter. S. 547.

Besprechungen:

P. Lertes, Der Radioamateur. S. 548.

R. Fleischer und H. Teichmann, Die lichtelektrische Zelle und ihre Herstellung. S. 548.

K. K. Darrow, Electrical Phenomena in Gases. S. 549.

Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik. IV. Band. Teil 2. S. 549.

F. Ollendorff, Potentialfelder der Elektrotechnik. S. 550.

J. Stobbe, Astronomische Beobachtungsmethoden. S. 550.

G. v. Hevesy und F. Paneth, Lehrbuch der Radioaktivität. S. 550.

H. Blasius, Wärmelehre. S. 551.

F. Trendelenburg, Fortschritte der physikalischen und technischen Akustik. S. 551.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8: Jod. S. 551.

Pohl—Schnippenkötter—Weyres, Physik für höhere Lehranstalten. Oberstufe. S. 551.

Ch. Fabry, Cours de Physique. I. S. 551.

C. Drucker und A. Finkelstein, Galvanische Elemente und Akkumulatoren. S. 552.

A. Carrelli, La Teoria Quantistica. S. 552.

K. Küpfmüller, Einführung in die theoretische Elektrotechnik. S. 552.

W. Spannhake, Kreiselräder als Pumpen und Turbinen. I. Band. S. 552.

Berichtigung. S. 552.

Personalien. S. 552.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Erweiterung der Summensätze für Alkalien mit einer Anwendung auf den Starkeffekt.

Von J. G. Kirkwood[1]).

I.

Die Summenregeln schließen in ihrer gewöhnlichen Form alle möglichen Übergänge ein, die mit einem gegebenen Zustand verbunden sind und erstrecken sich daher im allgemeinen über mehrere Systeme von Quantenzahlen. Es ist nützlich, sie für eine kleinere Zahl von Übergängen zu formulieren, die z. B. nur ein System von Quantenzahlen enthalten. Die Möglichkeit solch einer Verfeinerung für den Fall eines Einelektronensystems ist von Wigner[2]) gezeigt worden. Mit Hilfe der bekannten Formeln für die Zeemanintensität kann er die f-Summenregel von Thomas und Reiche spezialisieren und erhält eine Auswertung von jeder der beiden Summen, die mit den beiden möglichen Übergängen der Azimutalquantenzahl $l \to l-1$ und $l \to l+1$ verbunden sind.

Wir zeigen hier eine andere Methode, die von einer radialen Summenregel abgeleitet wird, die fast trivial ist. Wir wenden sie auf mehrere bekannte Summenregeln an, so auch auf die von Thomas und Reiche, wo wir wiederum Wigners Resultat erhalten. Da unsere Methode, wenn auch weniger elegant, so doch übersichtlicher als die von Wigner ist, ist es vielleicht wert, sie kurz darzustellen. Ferner geben wir eine Anwendung zur Abschätzung des quadratischen Starkeffektes für die Alkalimetalle.

II.

Wir betrachten ein einzelnes Elektron in einem willkürlichen Zentralfeld. Die Wellenfunktionen können geschrieben werden

$$\Psi_{nlm} = g_{nlm} R^0_{nl}(r)\, P^m_l(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi}, \qquad (1)$$

wo g_{nlm} ein Normierungsfaktor ist. Die Funktionen Ψ_{nlm} bilden ein vollständiges dreidimensionales Orthogonalsystem. Außerdem bilden die Funktionen[1])

$$R_{nl} = g_r R^0_{nl}\,; \quad g_r = \left[\int_0^\infty R^*_{nl} R_{nl}\, dr\right]^{-1/2} \qquad (2)$$

1) International Research Fellow, z. Z. Inst. f. Theoretische Physik, München.

2) Physik. Zeitschr. **32**, 450, 1931.

1) Aus Bequemlichkeitsgründen werden R_{nl} und R^0_{nl} so definiert, daß sie sich um den Faktor r unterscheiden.

ein eindimensionales normiertes Orthogonalsystem. Es ist leicht zu zeigen, daß die Gesamtheit dieser Funktionen in Teilsysteme zerfällt, die festen Werten von l entsprechen und deren jede ein vollständiges System ist. Um das zu beweisen, zeigen wir, daß eine willkürliche Funktion $\varrho(r)$ nach Gliedern eines jeden Systems R_{nl} mit festem l entwickelt werden kann. Wir gehen davon aus, daß jedenfalls die Funktion $\frac{\varrho(r)}{r} P_l^m(\cos\vartheta) e^{im\varphi}$ nach den Funktionen $\Psi_{n'l'm'}$ entwickelt werden kann. Ferner sehen wir, daß wegen der Orthogonalität der Kugelfunktionen alle Koeffizienten in dieser Entwicklung verschwinden, für welche $l' \neq l$; $m' \neq m$. Nach geringen Umformungen wird die Entwicklung

$$\varrho(r) = \sum_{n'} \varrho(n'l) R_{n'l}; \quad \varrho(n'l) = \int_0^\infty \varrho R^*_{n'l} dr. \quad (3)$$

In dieser Summe steckt implizit ein Integral, das vom kontinuierlichen Spektrum herrührt. Der Summenindex n' bezeichnet alle Zustände, die den vorgegebenen Werten von l und m entsprechen.

Ferner betrachten wir Größen $a(n'l'; nl)$, die definiert sind durch

$$a(n'l'; nl) = \int_0^\infty R^*_{n'l'} a R_{nl} dr, \quad (4)$$

wo a ein Operator ist, der nur von r abhängt. Ebenso schreiben wir für das Produkt von zwei solchen Operatoren unter Beschränkung auf die Diagonalelemente $n' = n$, $l' = l$:

$$[\alpha\beta](nl) = \int_0^\infty R^*_{nl} \alpha\beta R_{nl} dr. \quad (5)$$

Wir können βR_{nl} nach einem der Systeme $R_{n'l'}$ entwickeln

$$\beta R_{nl} = \sum_{n'} \beta(n'l'; nl) R_{n'l'}. \quad (6)$$

Durch Einsetzen in (5) erhalten wir nach einer Integration die folgende radiale Summenregel

$$[\alpha\beta](nl) = \sum_{n'} a(nl; n'l') \beta(n'l'; nl), \quad (7)$$

die für beliebige Werte von l', sowie der hier nicht vorkommenden magnetischen Quantenzahl m gültig ist. Der Summenindex n' bezeichnet alle Zustände $(n'l'm')$, die zu den vorgegebenen Werten von l' und m' gehören.

Mit diesem Ergebnis können wir einige nichtradiale Summenregeln in Komponentensummen zerlegen, deren jede einem einzigen Übergang der Azimutalquantenzahl $l \to l'$ entspricht. Zunächst betrachten wir die z-Komponente des elektrischen Momentes — $e\,z$. Die gewöhnliche Summenregel für einen gegebenen Anfangszustand $(n\,l\,m)$ kann geschrieben werden:

$$\sigma = \sum_{n'l'm'} z(n'l'm'; nlm)^2 = [z^2](nlm). \quad (8)$$

Die Matrixelemente $z(n'l'm'; nlm)$ usw. lassen sich bekanntlich rechnen nach der Formel

$$z(n'l'm'; nlm) = \int \Psi^*_{n'l'm'} z \Psi_{nlm} d\tau. \quad (8a)$$

Setzt man die Wellenfunktionen (1) in diese Formel ein, so bekommt man nach Integration über die Winkel[1])

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_{l-1} + \sigma_{l+1} \\ \sigma_{l-1} &= \frac{l^2 - m^2}{(2l+1)(2l-1)} \sum_{n'} r(n'l-1; nl)^2 \\ \sigma_{l+1} &= \frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)} \sum_{n'} r(n'l+1; nl)^2, \end{aligned} \quad (9)$$

wo die Matrixelemente $r(n'l'; nl)$ durch Formel (4) definiert sind. Aus der Summenregel (7) sehen wir unmittelbar mit $\alpha = \beta = r$, daß jede der radialen Summen in (9) einfach $[r^2](nl)$ oder kurz $\overline{r^2}$ ist und wir haben

$$\begin{aligned} \sigma_{l-1} &= \frac{l^2 - m^2}{(2l+1)(2l-1)} \overline{r^2} \\ \sigma_{l+1} &= \frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)} \overline{r^2}. \end{aligned} \quad (10)$$

Beim Fehlen eines äußeren Feldes müssen wir hier noch über alle möglichen Orientierungen des Atomes mitteln, was Mittelung über alle Werte der magnetischen Quantenzahl bedeutet:

$$\sigma = \frac{1}{2l+1} \sum_{-l}^{+l} \sigma_m. \quad (11)$$

Wenn wir die Beziehung

$$\sum_{-l}^{+l} m^2 = \frac{1}{3} l(l+1)(2l+1)$$

---

1) Diese Reduktion sowie die späteren erfolgen in bekannter Weise nach Integration über die Winkelkoordinaten mit Berücksichtigung der Orthogonalität der Kugelfunktionen sowie der Rekursionsformeln

$$\begin{aligned} (2l+1)\mu P_l^m(\mu) &= (l+m) P_{l-1}^m(\mu) \\ &\quad + (l-m+1) P_{l+1}^m(\mu) \\ (2l+1)(1-\mu^2)^{1/2} P_l^m(\mu) &= P_{l+1}^{m+1}(\mu) - P_{l-1}^{m+1}(\mu). \end{aligned}$$

Dabei ist zu erinnern an die Definition

$$P_l^m(\mu) = (1-\mu^2)^{m/2} \frac{d^m P_l(\mu)}{d\mu^m}$$

und den Normierungsfaktor von $P_l^m(\mu) e^{im\varphi}$

$$\left[\frac{(l-m)!}{(l+m)!} \frac{2l+1}{2}\right]^{1/2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}}.$$

benutzen, erhalten wir

$$\sigma = \overline{r^2}/3$$
$$\sigma_{l-1} = \frac{l}{2l+1}\sigma \qquad (12)$$
$$\sigma_{l+1} = \frac{l+1}{2l+1}\sigma.$$

Die Methode läßt sich ebensogut auf die Summenregel von Thomas und Reiche für die Oszillatorenstärken der Dispersionsformel anwenden, welche lautet

$$S = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \sum_{n'l'm'} (E_{n'l'm'} - E_{nlm})\, z(n'l'm';\ nlm)^2 = 1. \qquad (13)$$

Diese Summe zerfällt ebenfalls in zwei Teile

$$S = S_{l-1} + S_{l+1}$$
$$S_{l-1} = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \sum_{n'} (E_{n'l-1} - E_{nl})\, z(n'l-1;\ nl)^2 \qquad (14)$$
$$S_{l+1} = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \sum_{n'} (E_{n'l+1} - E_{nl})\, z(n'l+1;\ nl)^2.$$

Wir werten zunächst S_{l-1} aus. Wenn wir die Zeitabhängigkeit zu z hinzufügen, haben wir

$$z_{kn}(t) = z_{kn} e^{\frac{2\pi i}{h}(E_k - E_n)t}.$$

Ferner gilt für die z-Komponenten des Impulses

$$p_{kn}(t) = m\frac{dz_{kn}(t)}{dt},$$

oder wegen der vorangehenden Gleichung

$$p_{kn}(t) = \frac{2\pi i m}{h}(E_k - E_n)\, z_{kn} e^{\frac{2\pi i}{h}(E_k - E_n)t} = p_{kn} e^{2\pi i (E_k - E_n)t}.$$

Also erhalten wir, wenn wir k ausführlich durch $(n'\ l'\ m')$ und n durch $(n\ l\ m)$ ersetzen

$$p_z(n'l'm';\ nlm) = \frac{2\pi i m}{h}(E_{n'l'm'} - E_{nlm})\, z(n'l'm';\ nlm).$$

Man kann also schreiben

$$S_{l-1} = -\frac{2\pi i}{h} \sum_{n'} z(nlm;\ n', l-1, m)\, p_z(n'l-1\,m;\ nlm) - p_z(nlm;\ n'l-1\,m)\, z(n'l-1\,m;\ nlm) \qquad (15)$$

wo wie gewöhnlich

$$p_z(n'l-1\,m;\ nlm) = \frac{h}{2\pi i}\int \Psi^*_{n'l-1\,m} \frac{\partial \Psi_{nlm}}{\partial z}\, d\tau. \qquad (16)$$

In (16) können wir schreiben

$$\frac{\partial}{\partial z} = \mu\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1-\mu^2}{r}\frac{\partial}{\partial \mu};\quad \mu = \cos\vartheta$$

Integration über alle Winkel ergibt (Anmerkung S. 522)

$$p_z(n'l-1\,m;\ nlm) = \frac{h}{2\pi i}\left[\frac{l^2-m^2}{(2l+1)(2l-1)}\right]^{1/2}\{\alpha(n'l-1;\ nl) + (l+m+1)\beta(n'l-1;\ nl)\}$$
$$p_z(nlm;\ n'l-1\,m) = \frac{h}{2\pi i}\left[\frac{l^2-m^2}{(2l+1)(2l-1)}\right]^{1/2}\{\alpha(nl,\ n'l-1) - (l-m-1)\beta(nl;\ n'l-1)\}$$

wo

$$\alpha = \left(r\frac{d}{dr}\frac{1}{r}\right) \text{ und } \beta = \frac{1}{r} \text{ und } z(nlm;\ n'l-1\,m) = \left[\frac{l^2-m^2}{(2l+1)(2l-1)}\right]^{1/2} r(nl;\ n'l-1). \qquad (17)$$

Einsetzen dieser Werte in (15) liefert mit geringer Umformung

$$S_{l-1} = -\frac{l^2-m^2}{(2l+1)(2l-1)}\left\{\sum_{n'}[r(nl;\ n'l-1)\,\alpha(n'l-1;\ nl) - \alpha(nl;\ n'l-1)\,r(n'l-1;\ nl)] + 2l\sum_{n'} r(nl;\ n'l-1)\,\beta(n'l-1;\ nl)\right\}. \qquad (18)$$

Benutzen wir Gleichung (7) sowie partielle Integration, um diese radialen Summen auszuwerten, so erhalten wir

$$S_{l-1} = -\frac{(l^2-m^2)}{(2l+1)} \qquad (19)$$

und ähnlich für S_{l+1}

$$S_{l+1} = \frac{[(l+1)^2-m^2]}{(2l+1)} \qquad (20)$$

Mittelung über alle Werte der magnetischen Quantenzahl ergibt

$$S_{l-1} = -\frac{1}{3}\frac{l(2l-1)}{2l+1}$$
$$S_{l+1} = \frac{1}{3}\frac{(l+1)(2l+3)}{2l+1} \qquad (21)$$

Dieses Resultat stimmt mit dem von Wigner überein. Wir erhielten es hier in wenigen einfachen Schritten direkt aus der Wellengleichung.

Tabelle I.

Natrium		λ (Å)	F (KV/cm)	ber.	$\Delta\lambda$ (Å) beob.
$3s-3p$	$^2P_{1/2}$	5895,9	160	+ 0,026	
	$^2P_{3/2}$	5889,9		+ 0,028	+ 0,025 L.
				+ 0,005	
$3s-4p$	$^2P_{1/2}$	3302,9	100	— 0,074	
	$^2P_{3/2}$	3302,3		— 0,081	— 0,02 G.
				— 0,05	
$3s-5p$	$^2P_{1/2}$	2853,0	100	— 0,36	— 0,20
	$^2P_{3/2}$	2852,8		— 0,39	— 0,22 G.
				— 0,25	

Tabelle II.

Kalium		λ (Å)	F (KV/cm)	ber.	$\Delta\lambda$ (Å) beob.
$4s-5p$	$^2P_{1/2}$	4047,2	100	+ 0,10	+ 0,061
	$^2P_{3/2}$	4044,1		+ 0,11	+ 0,073 R. u. G.
				+ 0,04	+ 0,035
$4s-6p$	$^2P_{1/2}$	3447,7	100	+ 0,42	+ 0,24
	$^2P_{3/2}$	3446,7		+ 0,47	+ 0,25 R. u. G.
				+ 0,18	+ 0,08
$4s-7p$	$^2P_{1/2}$	3217,8	100	+ 1,5	+ 0,66
	$^2P_{3/2}$	3217,3		+ 1,6	+ 0,74 R. u. G.
				+ 0,64	

III.

Nun geben wir eine Abschätzung der quadratischen Starkverschiebungen für die Hauptserien von Natrium und Kalium und vergleichen sie mit den Messungen von Grotrian[1] [2]) und Ramsauer[1]). Die Summenregel (7) liefert eine wenn auch grobe so doch schärfere Abschätzung, als man aus direkter Anwendung des gewöhnlichen z-Summensatzes bekommen kann.

Wir folgen Unsöld[3]), indem wir von der Dispersionsformel für den Grenzfall der Frequenz Null ausgehen. So erhalten wir für die Verschiebung des Energieniveaus $(n\,l\,m)$

$$\varepsilon(n\,l\,m) = -\,e^2 F^2 B(n\,l\,m)$$

$$B(n\,l\,m) = \sum_{n'\,l'\,m'} \frac{z(n'\,l'\,m';\ n\,l\,m)^2}{E_{n'\,l'\,m'} - E_{n\,l\,m}}. \qquad (22)$$

Für die Starkverschiebung der Linie, die zu dem Übergang $(n\,l\,m) \to (n'\,l'\,m')$ gehört, haben wir ohne Berücksichtigung der Dublettstruktur

$$\Delta\lambda = -\frac{\lambda^2 \Delta\varepsilon}{hc} = 1{,}65 \times 10^{-16} \{B(n\,l\,m) - B(n'\,l'\,m')\} F^2 \lambda^2 \qquad (23)$$

wo die Wellenlänge λ ausgedrückt wird in Angströmeinheiten und das angelegte Feld F in Kilovolt pro cm. In den Fällen, die wir zu betrachten haben, ist $B(n'\,l'\,m')$ für den Endzustand im allgemeinen sehr klein gegen $B(n\,l\,m)$ für den Anfangszustand und kann vernachlässigt werden.

In dem Falle des Leuchtelektrons der Alkalimetalle zerfällt die Wellenfunktion gemäß Gleichung (1). Nach Integration über alle Winkel wird aus (22)

$$B(n\,l\,m) = \frac{l^2 - m^2}{(2l+1)(2l-1)} \sum_{n'} \frac{r(n'\,l-1;\ n\,l)^2}{E_{n'\,l-1} - E_{n\,l}} + \frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)} \sum_{n'} \frac{r(n'\,l+1;\ n\,l)^2}{E_{n'\,l+1} - E_{n\,l}}. \qquad (24)$$

Für die Hauptserien $n's - np$ ist der Anfangszustand ein p-Niveau. In den Termsystemen der Alkalien liegt gewöhnlich ein d-Niveau dicht dabei, während alle anderen Niveaus weiter entfernt sind. Unter diesen Umständen wird B in der Hauptsache durch dieses Nachbarniveau bestimmt. Wenn es höher liegt als das gegebene p-Niveau, sehen wir aus Formel (24), daß B positiv ist und es ergibt sich eine Rotverschiebung. Wenn es niedriger liegt, ist B negativ, und wir erhalten eine Violettverschiebung. Einen maximalen Wert für die Verschiebung erhalten wir auf folgende Weise: Wir nehmen an, daß das Vorzeichen durch die Stellung des nächsten Niveaus, also in unserem Falle gewöhnlich eines d-Niveaus, bestimmt ist. Wir bezeichnen den Energiesprung $E_{n'\,l+1} - E_{n\,l}$ für dieses Niveau mit ΔE_{l+1}. In der ersten Summe der Gl. (24), die über

1) Physik. Zeitschr. **28**, 846, 1927.
2) Zeitschr. f. Phys. **49**, 541, 1928.
3) Ann. d. Phys. **82**, 355, 1927.

die s-Zustände erstreckt wird, nehmen wir den kleinsten Energiesprung ΔE_{l-1}, der dasselbe Vorzeichen wie ΔE_{l+1} hat. Wenn wir allen Nennern in den Summen (24) diese Grenzwerte beilegen, erhalten wir bei Benutzung der r-Summenregel (7)

$$B(n\,m) = \frac{\overline{r^2}}{3}\left\{\frac{1-m^2}{\Delta E_{l-1}} + \frac{4-m^2}{5\,\Delta E_{l+1}}\right\};\; m = \begin{cases} +1 \\ 0 \\ -1 \end{cases} \cdot \quad (25)$$

Wir können eine grobe Abschätzung von $\overline{r^2}$ gewinnen: Die asymptotische Form des radialen Teils der Wellenfunktion eines einzelnen Elektrons in einem Zentralfeld kann geschrieben werden

$$R^0_{n\,l} = r^{n-1}\, e^{-r/n}, \quad (26)$$

wo n die effektive Quantenzahl des gegebenen Zustandes $(n\,l)$ ist, die man direkt aus der Rydberg-Formel $E_{n\,l} = -Rh/n^2$ berechnet. Wenn diese Wellenfunktion so normiert wird, als ob sie über den ganzen Raum gültig wäre, finden wir

$$\overline{r^2} = n^2\,(n + {}^1/_2)\,(n+1). \quad (27)$$

Mittels Gleichung (25) und (21) können wir $B(n\,m)$ für einen p-Zustand berechnen, deren effektive Quantenzahl n ist:

$$B(n\,m) = \frac{n^2}{3}(n+{}^1/_2)(n+1)\left\{\frac{1-m^2}{\Delta E_{l-1}} + \frac{4-m^2}{5\,\Delta E_{l+1}}\right\}. \quad (28)$$

Obwohl die Ungenauigkeit unserer Abschätzung es kaum rechtfertigt, wollen wir doch versuchen, zwischen den verschiedenen Zweigen des Alkali-Dubletts zu unterscheiden. Die Theorie ist schon von Wolf[1]) mit Berücksichtigung des Elektronenspins nach der Pauli-Darwinschen Methode ausgearbeitet worden. Wir benötigen hier nur sein Ergebnis für P-Dubletts, das folgendermaßen zusammengefaßt werden kann. Wenn die Starkverschiebung klein gegen die Dublettaufspaltung ist, gibt ${}^2P_{1/2}$ Anlaß zu einem Niveau, dessen Verschiebung noch durch Gleichung (22) dargestellt ist, sofern man statt B selbst die folgende lineare Kombination

$$B_{1/2} = \frac{2}{3}B(n\,1) + \frac{1}{3}B(n\,0) \quad (29)$$

einsetzt. ${}^2P_{3/2}$ spaltet dagegen in zwei Niveaus auf, für welche man schreiben darf

$$B_{3/2} = \begin{cases} \frac{2}{3}B(n\,0) + \frac{1}{3}B(n\,1) \\ B(n\,1) \end{cases} \quad (30)$$

Mit Hilfe dieser Formeln haben wir die Starkverschiebungen von einigen Linien der Hauptserien des Natriums und des Kaliums berechnet. Die Ergebnisse werden in Tab. I und II wiedergegeben, zusammen mit den gemessenen Werten von Ramsauer und Grotrian, sowie denjenigen von Ladenburg[1]) für die Natrium-D-Linie. Die Größen n, ΔE_{l+1} und ΔE_{l-1} wurden direkt aus den Spektren entnommen. Die Werte, die wir hier als obere Grenzen berechnen, liegen im allgemeinen ziemlich nahe bei den experimentellen Messungen.

Herrn Professor Sommerfeld, von dem die Anregung zu dieser Arbeit stammt, danke ich herzlich für die Diskussionen während ihrer Durchführung.

1) Zeitschr. f. Phys. **61**, 619, 1930.

1) Zeitschr. f. Phys. **28**, 51, 1924.

(Eingegangen 13. Juni 1932.)

Freie Drehbarkeit und die Dipolmomente von Formamid, Äthylenchlorhydrin, Äthylenglykol, Äthylendiamin und Bernsteinsäurediäthylester.

Von C. T. Zahn[1]).

In einer früheren Mitteilung[2]) wurde eine Methode skizziert zur Berechnung der Dipolmomente von Molekülen mit mehreren Graden völlig freier Drehbarkeit. Durch einen Vergleich der so berechneten Momente mit den beobachteten bietet sich bekanntlich die Möglichkeit, qualitativ zu bestimmen, bis zu welchem Grade die sogenannten freien Drehungen durch intramolekulare Kräfte verhindert sind. Im folgenden soll versucht werden, diese Methode weiter bei der Interpretation der beobachteten Momente einiger komplizierteren Moleküle anzuwenden.

Gemäß der Stärke der Interaktion zwischen den gegenseitig drehbaren Molekülteilen können bekanntlich diese Drehungen in drei Klassen eingeteilt werden:

1. Drehungen, bei denen die Interaktion vernachlässigbar klein ist. Hier sollte die Drehung völlig frei sein, und das beobachtete Moment sollte keine Temperaturabhängigkeit zeigen. Beispiel: Drehung der zwei Substituente in einigen para-Benzolderivaten.

2. Drehungen, bei denen die Interaktion nicht schwach genug ist, um vernachlässigt zu werden,

1) International Research Fellow z. Z. am Physikalischen Institut der Universität Leipzig.

2) C. T. Zahn, Physik. Zeitschr. **33**, 400, 1932.

doch nicht stark genug, um die Drehung völlig zu verhindern. Solche Drehungen können eine Temperaturabhängigkeit des beobachteten Moments verursachen. Beispiel: Drehung der zwei CH_2Cl-Gruppen in Dichloräthan.

3. Drehungen, bei denen die Interaktion stark genug ist, um die Drehung völlig zu verhindern. Insofern ein Molekül solche Drehungen enthält, sollte es sich starr verhalten, und deshalb keine Temperaturabhängigkeit des Moments zeigen. Beispiel: Drehung der *OH*-Gruppe in der *COOH*-Gruppe der Fettsäuren und ebenfalls der *OR*-Gruppe der entsprechenden Ester.

Die obigen Beispiele stellen Moleküle dar, die nur eine einzige wesentliche Drehachse enthalten. Im folgenden wird versucht, die obenerwähnte Methode auch bei mehrachsigen Molekülen anzuwenden. Formamid stellt ein weiteres einachsiges Molekül dar; Äthylenchlorhydrin, ein zweiachsiges; Äthylenglykol ebenso wie Äthylendiamin, ein dreiachsiges; und schließlich Bernsteinsäurediäthylester, ein fünfachsiges. Die Interpretation der beobachteten Dipolmomente großer mehrachsiger Moleküle wird natürlich sowohl durch den kummulativen Einfluß der Deformation der Valenzrichtungen als auch durch die vielen Drehungsmöglichkeiten kompliziert. Also kann den folgenden Schlüssen zwar eine gewisse Wahrscheinlichkeit, doch keine absolute Sicherheit zugeschrieben werden.

Tabelle I.

T °K	Max. p cm Hg	P cm³	$\mu \cdot 10^{18}$ e. s. E.
	Formamid.		
	$A = 11{,}7$.		
425,0	3	162,4	$3{,}2_2$
438,4	3	157,7	$3{,}2_2$
449,3	3	154,7	$3{,}2_2$
	Äthylenchlorhydrin.		
	$A = 19{,}6$.		
338,6	4	75,4	$1{,}7_5$
366,6	13	69,9	$1{,}7_3$
405,8	21	64,5	$1{,}7_2$
435,3	21	63,3	$1{,}7_6$
	Äthylenglykol.		
	$A = 15{,}8$.		
416,5	3	90,0	$2{,}2_4$
466,5	5	83,1	$2{,}2_6$
505,9	5	77,4	$2{,}2_5$
	Äthylendiamin.		
	$A = 20{,}6$.		
355,0	7	87,4	$1{,}9_6$
429,0	7	73,8	$1{,}9_2$
	Bernsteinsäurediäthylester.		
	$A = 46{,}5$.		
429,5	2	120,8	$2{,}2_8$
467,2	2	116,2	$2{,}3_0$
487,8	3	113,3	$2{,}3_0$
519,4	3	110,6	$2{,}3_2$

Die in Tab. I wiedergegebenen Beobachtungen wurden im Palmer Physical Laboratory der Princeton University ausgeführt mittels einer früher beschriebenen Methode[1]). Nach der Debyeschen Formel für die elektrische Polarisation im Gaszustand wurden die „beobachteten" Momente, μ, berechnet. Diese Momente wurden nicht direkt aus der Temperaturabhängigkeit der Polarisation berechnet, sondern mittels eines geschätzten Wertes für den konstanten Teil, A, der Polarisation: nämlich die Molekularrefraktion für die *NaD*-Linien plus 10 Proz., wie üblich für Messungen bei Lösungen.

Formamid.

Da Formamid bei 192° C mit gleichzeitiger chemischer Zersetzung siedet, ist es nicht möglich, experimentelle Beobachtungen über ein großes Temperaturintervall auszuführen. Die vorhandenen Daten entsprechen tatsächlich einem Intervall von nur 25° C und einem maximalen Dampfdruck von 3 cm Hg. Also kann man auf Grund dieser Daten nicht direkt feststellen, ob eine Temperaturabhängigkeit des Moments wirklich existiert. Trotzdem kann vielleicht entschieden werden, ob die Drehung der NH_2-Gruppe frei ist, oder verhindert wie die *OH*-Gruppe in Ameisensäure.

Zur Berechnung des erwarteten theoretischen Moments ist die Kenntnis der charakteristischen Momente der folgenden Bindungen erforderlich: $C{-}H$, $C{=}O$, $C{-}N$ und $N{=}H_2$. Für die $C{-}H$- und $C{=}O$-Momente werden die gewöhnlichen Werte $+0{,}4$ beziehungsweise $-2{,}3$ angenommen[2]). Ein genauer Wert des $C{-}N$-Moments scheint noch nicht verfügbar. Auf Grund des Valenzunterschiedes der beiden gebundenen Atome ist aber der Wert dieses Moments wahrscheinlich zwischen denen der $C{-}C$- und $C{-}O$-Bindungen; nämlich zwischen Null und $-0{,}7$. Also wird dieses $C{-}N$-Moment für die vorliegenden Berechnungen zu $-0{,}3$ geschätzt. Im folgenden wird ferner gezeigt, daß der Wert dieses kleinen Moments nicht sehr wichtig ist, weil er in einer Summe der Quadrate der Momente vorkommt. Das $N{=}H_2$-Moment wird dann gemäß der Momente folgender Verbindungen zu $+1{,}45$ geschätzt: Äthylamin, Anilin und Ammoniak[3]). Für den Winkel, den dieses Moment mit der $C{-}N$-Valenzrichtung bildet, werden zwei verschiedene Werte angenommen, 90° und 110°.

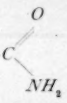
1) C. T. Zahn, Phys. Rev. **24**, 400, 1924 und **35**, 848, 1930.

2) Alle Zahlen für Momente sind in 10^{-18} e. s. E. gegeben.

3) P. Debye, Polare Molekeln (Diskussion von Estermann, Højendahl, Watson und Zahn).

In Tab. II werden die berechneten Momente für Formamid unter verschiedenen Annahmen für die freie Drehbarkeit gegeben.

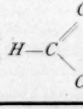
Tabelle II.

Berechnete Momente für Formamid 

	Sauerstoffwinkel	
	110°	90°
Fest, Max.	3,8$_7$	3,9$_5$
Fest, Min.	1,6$_4$	1,2$_0$
Frei drehbar	3,0$_9$	2,8$_3$

$\mu_{beob.} = 3{,}2$.

Tabelle III.

Berechnete Momente für Ameisensäure 

	Stickstoffwinkel	
	110°	90°
Fest, Max.	3,9$_0$	3,8$_9$
Fest, Min.	1,2$_7$	0,8$_2$
Frei drehbar	2,9$_0$	2,8$_1$

$\mu_{beob.} = 1{,}51$[1]).

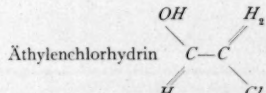
In Tab. III werden ähnliche Werte für Ameisensäure gegeben, da Formamid und Ameisensäure sich nur durch die *OH*- und NH_2-Gruppen voneinander unterscheiden. Ein Vergleich dieser zwei Tabellen weist darauf hin, daß sich diese beiden Verbindungen bezüglich der freien Drehbarkeit ausgeprägt verschieden verhalten. Während das beobachtete Moment der Ameisensäure, ebenso wie anderer Fettsäuren, eine durch die *C*=*O*-Interaktion fest verbundene *OH*-Gruppe andeutet, stimmt das beobachtete Moment des Formamids mit dem unter freien NH_2-Drehungen berechneten Moment überein. Das außergewöhnlich große Moment des Formamids scheint diesen Rückschluß zu fordern. Innerhalb scheinbar vernünftiger Grenzen zeigt es sich auch, daß die Unsicherheit des Stickstoffvalenzwinkels diesen Schluß nicht beträchtlich beeinflussen würde. Das gleiche gilt für die Unsicherheit des *C*—*N*-Momentes. (Vernachlässigt man das ganze *C*—*N*-Moment, so wird das berechnete Gesamtmoment 3,1 statt 3,0, für einen Winkel von 110°.)

1) C. T. Zahn, Phys. Rev. **37**, 1516, 1931.

Äthylenchlorhydrin.

Äthylenchlorhydrin enthält zwei wesentliche Drehachsen; nämlich die *C*—*O*- und *C*—*C*-Achsen. Diese zwei Achsen sind mit einem der zwei Kohlenstoffatome fest verbunden und bilden deshalb ein festes Achsensystem, das unter Fall 1 der oben erwähnten Mitteilung behandelt werden kann. Innerhalb der Fehlergrenzen zeigen die in Tab. I gegebenen beobachteten Momente von Äthylenchlorhydrin keine Temperaturabhängigkeit. Dies würde man erwarten, wenn die einzelnen Drehungen entweder fast völlig frei oder fast völlig verhindert wären. Die diesen Möglichkeiten entsprechenden Momente wurden für zwei verschiedene Werte des Sauerstoffwinkels und für vier verschiedene Drehungszustände berechnet und sind in Tab. IV wiedergegeben. Für die *C*—*Cl*-, *O*—*H*- und *C*—*O*-Momente werden die üblichen Werte angenommen: — 1,5, + 1,6 beziehungsweise — 0,7.

Tabelle IV.



	Sauerstoffwinkel	
	110°	90°
a)	2,4$_4$	2,6$_3$
b)	2,0$_2$	1,7$_9$
c)	2,8$_1$	3,2$_6$
d)	2,0$_7$	2,0$_1$

$\mu_{beob.} = 1{,}7_3$.

Die vier Drehungszustände sind folgende:

a) Alle beide Drehungen völlig frei, wie in Fig. 1 (a).

b) *OH*-Drehung völlig frei und *C*—*C*-Drehung in trans-Stellung gebunden, wie in Fig. 1 (b).

c) *OH*-Drehung völlig frei, *C*—*C*-Drehung in cis-Stellung gebunden, wie in Fig. 1 (c).

d) Alle beide Drehungen völlig verhindert: *C*—*C*-Drehung in cis-Stellung gebunden und *OH*-Gruppe nach dem *Cl*-Atome gerichtet, wie in Fig. 1 (d).

Die Zahlen der Tabelle weisen darauf hin, daß das beobachtete Moment entweder der (b), oder der (d) Konfiguration entsprechen könnte. Angesichts der Fehlergrenzen scheinen die Fälle (a) und (c) ausgeschlossen zu sein. Auch auf Grund anderer Überlegungen scheinen die Fälle (b) und (d) möglich. Einerseits, wenn die trans-Stellung annähernd realisiert ist, wie es bei Dichloräthan der Fall ist, würde man vielleicht erwarten, daß die *OH*-Gruppe frei wäre, wie im Fall (b), da die gegenseitigen Kräfte gering sind.

Andererseits scheint es möglich, daß die Konfiguration (d) durch eine starke Interaktion zwischen der *OH*-Gruppe und dem *Cl*-Atome verursacht werden könnte, da diese Substituenten nicht weit voneinander entfernt sind.

Im Fall (b) könnte der Mangel einer Temperaturabhängigkeit des Moments vielleicht dadurch

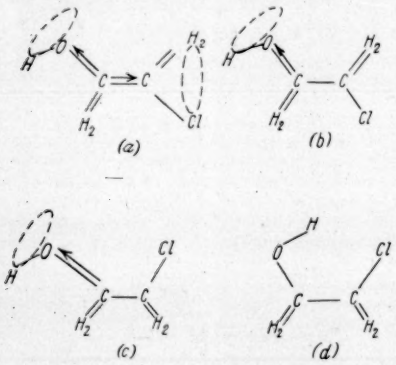


Fig. 1.

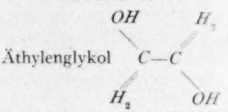
erklärt werden, daß ein ziemlich großes Moment schon der genauen trans-Stellung entspricht und Drillungsschwingungen um diese Stellung keinen großen Beitrag zur gewöhnlichen Quadratsumme liefern würden. (Bei Dichloräthan ist es anders, weil das Moment in der trans-Stellung Null ist und das ganze beobachtete Moment durch Schwingungen um diese Stellung verursacht wird.) Im Fall (d) könnte dieser Mangel der Temperaturabhängigkeit entweder wie im Fall (b) oder infolge einer sehr starken Interaktion erklärt werden.

Offenbar ist es auf Grund der vorhandenen Daten nicht möglich, zwischen den cis- und trans-Stellungen zu entscheiden. Hier würden Röntgenbeugungsexperimente eine solche Entscheidung vielleicht ermöglichen können. Solche Daten würden hauptsächlich Auskunft über die *C—C*-Drehung geben, weil das *H*-Atom annäherungsweise vernachlässigt werden kann, und die vorhandenen Resultate würden Rückschlüsse auf die *OH*-Drehung ermöglichen.

Äthylenglykol.

Bei Äthylenglykol finden wir ein in sich bewegliches System von drei Drehachsen; nämlich die *C—C*-Achse und die zwei *C—O*-Achsen. Trotzdem zeigen die Experimentaldaten der Tabelle I keine Temperaturabhängigkeit über ein Temperaturintervall von 90° C. In Tabelle V finden sich die auf Grund verschiedener Annahmen berechneten Momente für dieses Molekül.

Tabelle V.

Äthylenglykol 

	Sauerstoffwinkel	
	110°	90°
Alle drei Drehungen frei	2,2$_6$	2,7$_6$
Trans-Stellung, *OH* frei	2,1$_3$	2,2$_6$
Cis-Stellung, *OH* frei	2,9$_8$	3,0$_7$
Cis-Stellung, *OH* gebunden	4,2$_0$	3,0$_7$

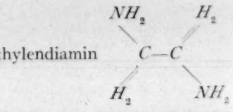
$\mu_{\text{beob.}} = 2{,}2_5$.

(Der letzte Fall dieser Tabelle entspricht einer Festlegung der beiden *OH*-Gruppen derart, daß die *OH*-Momente ungefähr parallel und gleichgerichtet sind und in einer Ebene liegen.) Auf Grund dieser berechneten Werte scheint eine dauernde cis-Stellung ausgeschlossen; man kann aber nicht feststellen, ob alle drei Drehungen frei sind, oder nur die *OH*-Drehungen. Es ist vielleicht zu erwarten, daß die *C—C*-Drehung zum Teil gebunden ist, wie bei Dichloräthan.

Äthylendiamin.

Äthylendiamin und Äthylenglykol unterscheiden sich voneinander nur durch die *OH*- und NH_2-Gruppen. So würde man erwarten, daß sich diese zwei Verbindungen ähnlich verhalten würden, besonders weil es bei Äthylenglykol keine Andeutung dafür gibt, daß die *OH*-Gruppen wie bei den Fettsäuren gebunden sind. Die berechneten Momente werden in Tab. VI gegeben.

Tabelle VI.

Äthylendiamin 

	Stickstoffwinkel	
	110°	90°
Alle drei Drehungen frei	1,9$_5$	2,2$_5$
Trans-Stellung, NH_2 frei	1,9$_4$	2,0$_3$
Cis-Stellung, NH_2 frei	1,9$_8$	2,4$_4$
Cis-Stellung, NH_2 gebunden	3,0$_7$	2,8$_4$

$\mu_{\text{beob.}} = 1{,}9_4$.

Infolge des angenommenen kleinen *C—N*-Moments scheint eine cis-Stellung mit völlig freien NH_2-Drehungen nicht unbedingt ausgeschlossen zu sein. Wenn aber die cis-Stellung

richtig wäre, dann würde das Moment wahrscheinlich durch gegenseitige Beeinflussung der zwei NH_2-Gruppen etwas erhöht werden, und deshalb größer sein als das wirklich beobachtete Moment. Außerdem beziehen sich die übrigbleibenden Möglichkeiten auf das beobachtete Moment genau wie bei Äthylenglykol. Die zwei NH_2-Gruppen sind wahrscheinlich frei, über die C—C-Drehung kann man jedoch nichts sagen. Wegen des geringeren negativen Charakters des N-Atoms scheint die Tendenz zur trans-Stellung in diesem Falle weniger wahrscheinlich als bei Dichloräthan und Äthylenglykol.

Bernsteinsäurediäthylester.

Bernsteinsäurediäthylester kann als ein disubstituiertes Äthan angesehen werden, mit den beiden gleichen Substituenten $COOC_2H_5$. Dieses Molekül enthält fünf wesentliche Drehachsen (in Fig. 2 mit Pfeilen bezeichnet); nämlich die drei C—C-Achsen und die zwei C—O-Achsen der $COOC_2H_5$-Gruppen. Nach der Erfahrung bei den Fettsäuren und den Fettsäureestern, wo das beobachtete Moment immer eine völlig verhinderte Drehung der betreffenden Gruppen andeutet, fallen aber die letzteren zwei Drehachsen aus, und es können also die $COOC_2H_5$-Gruppen als starr angesehen werden. Dann ist das Molekül

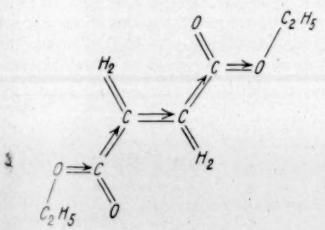


Fig. 2.

Bernsteinsäurediäthylester den Molekülen Äthylenglykol und Äthylendiamin ähnlich, wo es ebenfalls eine C—C-Drehung und auch zwei drehbare Substituenten gibt.

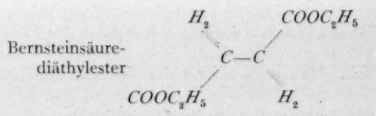
Infolge der starken Interaktion der $C{=}O$-Bindung bei den $COOH$- und $COOC_2H_5$-Gruppen existiert wahrscheinlich eine beträchtliche Deformation der Valenzwinkel, wie es ja auch die berechneten Momente der Fettsäuren nahelegen, die, unter der Annahme verhinderter C—O-Drehung, nur bis zu 0,5 mit den beobachteten Momenten übereinstimmen, während bei den Fettsäureestern, dieser Unterschied 0,3 beträgt. Deswegen scheint es vernünftiger, den Wert des $COOC_2H_5$-Moments durch folgende Überlegungen zu gewinnen.

Para-Phtalsäurediäthylester ist ein disubstituiertes Benzol mit $COOC_2H_5$-Substituenten. Da solche Gruppen im allgemeinen keine Tendenz zu assoziieren zeigen und da ferner diese zwei Gruppen in der para-Stellung voneinander weit entfernt liegen, ist die Interaktion zwischen diesen Gruppen wahrscheinlich vernachlässigbar klein, und die Drehungen dieser Gruppen sind fast völlig frei. Das Moment des para-Phtalsäurediäthylesters ist von Estermann[1]) beobachtet worden, der einen Wert von 2,3 angibt. Weissberger und Williams[2]) finden auch einen Wert von 2,2 für das Moment des entsprechenden para-Methylesters, das mit letzterem annähernd übereinstimmt, wie zu erwarten. Nimmt man dann den Wert 2,3 für das Moment des para-Äthylesters an und denkt sich ferner die beiden $COOC_2H_5$-Drehungen völlig frei, so kann man die zur Drehachse senkrecht stehende Komponente des Gruppenmoments zu $1{,}6_3$ berechnen.

Für das entsprechende mono-substituierte Benzol, nämlich Benzosäureäthylester, gibt Estermann den Wert 1,8 an, der dem gesamten Gruppenmoment entsprechen sollte. Aus letzteren zwei Werten berechnet man die axiale Komponente des Gruppenmoments zu $0{,}7_6$.

In der Tab. VII werden die berechneten Werte gegeben, die diesen Überlegungen entsprechen. Nach dieser Tabelle ist die wahrscheinlichste Konfiguration die der trans-Stellung mit frei drehbaren Substituenten. Wie bei den vorhergehenden Fällen sind aber Schwingungen um die trans-Stellung nicht ausgeschlossen.

Tabelle VII.



Alle drei Drehungen frei	2,7
Trans-Stellung, $COOC_2H_5$ frei	2,3
Cis-Stellung, $COOC_2H_5$ frei	3,2
Cis-Stellung, $COOC_2H_5$ gebunden	3,7

$\mu_{\text{beob.}} = 2{,}3_0$.

Besonders zu bemerken ist folgendes. Sowohl bei para-Phtalsäurediäthylester als auch bei Bernsteinsäurediäthylester in der trans-Stellung sollten sich infolge der Symmetrie alle Momente außer den senkrechten Komponenten der Drehmomente ausgleichen. Darum sollten die theoretischen Momente der beiden Konfigurationen einander

1) J. Estermann, Zeitschr. f. phys. Chem. B, **1**, 424, 1928.
2) A. Weissberger und J. W. Williams, Zeitschr. f. phys. Chem. B, **3**, 367, 1929.

gleich sein, wie es experimentell nach Estermanns Wert und dem hier gegebenen tatsächlich der Fall ist.

Zusammenfassung.

Im vorhergehenden wurde versucht, aus Dipolmomentbetrachtungen Rückschlüsse auf die Konstitution von Molekülen zu ziehen, die durch mehrere „Achsen freier Rotation" ausgezeichnet sind. Die Verhältnisse liegen hier im allgemeinen so kompliziert, daß eine eindeutige Zuordnung einer bestimmten Konfiguration zu den (im Gaszustande) gemessenen Momenten nicht immer möglich war; dagegen konnten gewisse Konfigurationen wahrscheinlich gemacht werden. Bei der Diskussion spielt die Tatsache eine wesentliche Rolle, daß die Momente der hier untersuchten Moleküle, im Gegensatz zum 1,2 $C_2H_4Cl_2$, keine merkbare Temperaturabhängigkeit zeigen.

(Eingegangen 17. Juni 1932.)

Sicherungsanlage für unbeaufsichtigten Dauerbetrieb von Hochvakuumpumpen.

Von W. Pupp.

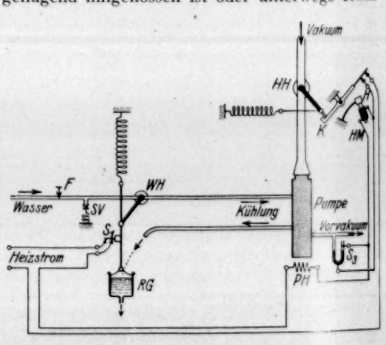
(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Berlin.)

Zur Durchführung mancher Untersuchungen im Hochvakuum ist ein Dauerbetrieb der Pumpe zwecks Erhaltung eines guten Vakuums erforderlich. Man kann aber meist die Pumpapparatur nicht unbeaufsichtigt lassen, da ein Ausbleiben des Kühlwassers oder der Pumpenheizung den Pumpvorgang plötzlich unterbrechen kann. Im Falle eines Glasbruches an der Untersuchungsapparatur besteht weiterhin die Gefahr, daß die Pumpe durch Überhitzung beschädigt wird, wenn man nicht sofort die Heizung abstellt.

Aus diesen Bedürfnissen heraus hat der Verfasser eine Sicherungsanlage entwickelt, die nicht nur die Gefahren einer Zerstörung der Pumpe beseitigt, sondern außerdem auch die Untersuchungsapparatur vor einem Zurückströmen der abgepumpten Gase durch sofortiges Absperren der Hochvakuumseite schützt.

Eine solche Anlage hat sich in mehr als einjährigem Betriebe bei täglicher Benutzung (zeitweilig auch nachts) bewährt und soll im folgenden erläutert werden. Wahrscheinlich haben sich einige der angeführten Vorrichtungen auch schon an anderem Orte bewährt. Die Besonderheit der hier beschriebenen Anlage liegt in der vollkommenen Durchführung der Automatisierung[1]). Wenn man in Fällen, wo es angängig ist, mit Rücksicht auf Einfachheit auf die Hochvakuumhahnbetätigung verzichtet, wird man mit dem übrigbleibenden Teil der Sicherungsanlage auf jeden Fall eine Zerstörung der Pumpe verhindern können. Die erforderlichen Änderungen in der Anordnung lassen sich leicht übersehen und sollen nicht näher betrachtet werden. Die im Laufe der Beschreibung vorkommenden Buchstaben beziehen sich auf die beigefügten Figuren. Die Anlage besteht aus folgenden Hauptteilen: 1. Kühlwasserabsperrung mit Rückflußkontrolle, Feinregelung und Sicherheitsventil (hinter dem gewöhnlichen Wasserleitungshahn anzuschließen). 2. Hochvakuumhahn (üblicher Glashahn) mit selbsttätiger Absperrmechanik. 3. Kontaktmanometer für die Vorvakuumseite. Diese drei Teile sind miteinander zu einem elektrischen Stromkreis vereinigt und mit der Pumpenheizung in Reihe an 220 Volt Gleichstrom angeschlossen.

Zu 1. Das Wesen der Kühlwassersicherung besteht darin, daß das von der Pumpe zurückkommende Kühlwasser erst noch in ein besonderes Gefäß (*RG*) geleitet wird, ehe es durch eine einstellbare Öffnung im Boden dieses Gefäßes in den Ausguß abläuft. Sobald von der Pumpe nicht genügend Wasser zurückkommt, sei es daß nicht genügend hingeflossen ist oder unterwegs etwas



verlorenging, so entleert sich das an einer Feder aufgehängte Gefäß *RG* und steigt nach oben. Die dabei auftretende Kraft ist groß genug, den Wasserabsperrhahn *WH* herumzudrehen. Gleichzeitig wird durch einen Schalter (S_1) die Heizung (*PH*) ausgeschaltet. (Bei Gasheizung könnte man in gleicher Weise unmittelbar auch den Gashahn

1) Serienmäßige Herstellung solcher Anlagen ist geplant.

mit Herumdrehen.) Die Feineinstellung F dient dazu, eine für die Pumpe geeignete Durchflußmenge des Kühlwassers unabhängig vom Absperrhahn zu erzielen. Das Sicherheitsventil (SV) soll den automatisch bewegten Wasserhahn (WH), der nur aus einem gewöhnlichen Gashahn hergestellt ist, in der Absperrstellung entlasten. Ein solcher Hahn hält bei vollem Wasserdruck nicht dicht. Andererseits verhindert SV bei plötzlich eintretender Verstopfung der Kühlwasserleitungen zur Pumpe oder versehentlichem zu weitem Öffnen von F ein Platzen etwa vorhandener Schlauchverbindungen.

Zu 2. Die im oberen Teil der Figur besonders dargestellte Hochvakuumhahnbetätigung verwendet eine vorher gespannte Feder zum Drehen des Glaskükens. Die Kraft der Feder muß genügend groß sein, um den Hahn (HH) auch dann noch herumdrehen zu können, wenn der Hahn nach längerer Betriebsdauer nur wenig gefettet ist und etwas schwer geht. Die Auslösung der Sperrklinke (K) wird durch einen Haltemagneten (HM) eingeleitet, und zwar unter Zwischenschaltung eines kleinen Federhammers (H) zwecks Überwindung der beträchtlichen Reibungskräfte an der Sperrklinke. Dieser Umweg ist notwendig, da eine Schmierung von längere Zeit aufeinanderruhenden Metallteilen wirkungslos bleibt.

Zu 3. Das Kontaktmanometer (S_3) ist ein gewöhnliches U-Rohr mit Quecksilberfüllung. Es dient nur zum Kurzschließen des Haltemagneten, wenn der Gasdruck zu hoch geworden ist. Die Abschaltung des Heizstromes der Pumpe erfolgt dann mittelbar durch einen Schaltkontakt (S_3), der mit der Sperrklinke (K) des Hochvakuumhahnes verbunden ist. Die unmittelbare Unterbrechung des Heizstromes von 1 Amp. bei 220 Volt macht Schwierigkeiten, da bei dem niederen Druck auf der Vakuumseite des U-Rohres und der geringen Schaltgeschwindigkeit möglicherweise ein Lichtbogen stehenbleibt.

Die Schaltkontakte S_1 und S_2 werden durch sog. Quecksilber-Kippschalter dargestellt, die im Handel für verschiedene Ströme und Spannungen erhältlich sind. Sie vereinigen absolute Betriebssicherheit mit größter Einfachheit im Aufbau.

Die Funktion der vollständigen Sicherungsanlage beim Eintritt verschiedener Störungen ist kurz folgende:

Das Kühlwasser bleibt aus: RG steigt, S_1 öffnet Pumpenstrom, WH geschlossen, HM läßt los, H schlägt gegen Klinke K, gespannte Feder schließt HH, S_2 wird geöffnet (hier nicht notwendig, da Strom bereits durch S_1 unterbrochen).

Heizstrom bleibt aus: HM läßt los, HH sperrt Vakuum ab, S_2 geöffnet macht ein Wiedereinschalten des Heizstromes unmöglich (wäre ja zwecklos), Kühlwasser läuft weiter.

Vorvakuumdruck zu hoch (etwa durch Bruch auf der Hauptvakuumseite): Kontaktmanometer S_3 schließt HM kurz, HH wird geschlossen, die Abschaltung des Heizstromes erfolgt sicher durch S_2.

Aus Elementen der oben beschriebenen Sicherungsanlage wurde im hiesigen Institut eine besondere Schutzeinrichtung zusammengestellt, die den besonderen Erfordernissen der von Prof. G. Hertz aufgebauten Diffusionsapparatur zur Zerlegung von Isotopengemischen angepaßt ist. Für die zahlreichen Pumpen sind mehrere Kühlwasserkreise erforderlich, die alle mit je einem Rücklaufgefäß versehen sind. Die Kontakte dieser Gefäße öffnen sich, wenn das Kühlwasser versagt; sie sind in Reihe geschaltet mit einem Auslösemagneten für die Absperrung von Gas und Kühlwasser. Die Auslösung erfolgt ähnlich wie bei der oben beschriebenen Hochvakuumhahnbetätigung mittels einer Klinke. Bei eintretender Undichtigkeit in der Glasapparatur sorgt ein Kontaktmanometer ebenfalls für Auslösung des Magneten.

Es sei nur noch erwähnt, daß die Anlagen bei mehrfach aufgetretenen Zufälligkeiten sich bewährten, ihre Betriebsbereitschaft aber jeden Tag dadurch kontrolliert wird, daß man die Unterbrechung der Pumptätigkeit stets durch einfaches Absperren des Kühlwassers bewirkt.

(Eingegangen 13. Juni 1932.)

Begleiterscheinungen beim elektro-optischen Kerreffekt im Hochfrequenzfelde.

Von H. Hoyer und L. Pungs.

Bei Untersuchung des Kerreffektes von Nitrobenzol im Hochfrequenzfelde wurden bisher neben störender allgemeiner Schlierenbildung noch zwei charakteristische Erscheinungen beobachtet. Sirkar beschreibt[1]) auf Grund von im Raman-Laboratorium ausgeführten Untersuchungen bei Nitrobenzol und höheren Alkoholen das Auftreten heller scharfer Streifen an den Grenzflächen der Elektroden bei Frequenzen von 10^6—10^8 Hertz.

1) Sirkar, Indian Journal of Physics V. III; P. III, S. 409.

Cotton und Mouton[1]) berichten in der Sitzung der Pariser Akademie vom 14. III. 1932 über auffallende träge Doppelbrechungserscheinungen, die bei Untersuchung von sehr dünnen zwischen Glasplatten eingeschlossenen Nitrobenzolschichten auftreten. Ferner bestätigen sie die Beobachtungen von Sirkar und erweitern sie auf Fälle mit niederfrequenten Spannungen. Cotton und Mouton geben, wie auch Sirkar, keine Erklärung der Erscheinungen, vermuten aber, daß beide Phänomene die gleiche Ursache haben, die nicht unmittelbar mit dem Kerreffekt zusammenhängt.

Bei Versuchen, den Kerreffekt zu exakten Hochfrequenzmessungen nutzbar zu machen[2]), stießen wir schon früher auf die gleichen Erscheinungen. Ihre Ursache glauben wir auf Grund einer Reihe von Versuchen klargestellt zu haben.

Die Versuche erfolgten nach dem von uns beschriebenen Verfahren mit gewöhnlicher Kerroptik ohne Kompensator durch Beobachtung der integralen Lichtstärke. Die Zelle war in der Lichtrichtung durch planparallele Platten begrenzt. Die Dimensionen sind folgende:

Abstand der Elektroden 0,2 cm,
Größe der Elektroden $0{,}5 \times 2{,}0$ cm^2,
Inhalt der Zelle etwa 60 cm^3,
Abstand der begrenzenden Glasplatten voneinander etwa 3 cm.

Die unmittelbar sichtbare grobe Schlierenbildung, die bei Anlegen eines Hochfrequenzfeldes in nicht genügend gereinigtem Nitrobenzol auftritt, wurde

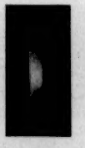


Fig. 1. Kerrfeld, 5kV/cm, 50 Hz. Nitrobenzol, gekr. Nikols.

Fig. 2. Wie Fig. 1. 5 kV/cm, $2 \cdot 10^7$ Hz.

durch sorgfältige Reinigung nach bekannter Methode[3]) beseitigt. Wurde nun zwischen den Elektroden des Kerrkondensators ein Feld von etwa 10^7 Hertz und einer Stärke von 5 kV/cm erzeugt, so trat an Stelle der normalen gleichmäßigen Aufhellung, wie sie bei tieferen Frequenzen zu beobachten war (Fig. 1), der von Sirkar beschriebene Streifeneffekt auf (Fig. 2), bestehend aus zwei hellen Streifen an den Elektroden, die besonders dadurch charakterisiert waren, daß ihre Breite nach oben zunahm. Die Streifen treten nicht im Augenblick des Einschaltens auf, sondern

Fig. 3. Wie Fig. 2. Ohne Nikols.

es wird zunächst eine gleichmäßige Aufhellung des Feldes beobachtet, während die Ausbildung der Streifen in etwa $^1/_2$—1 Sekunde nachfolgt. Diese Trägheit läßt darauf schließen, daß der Vorgang, wie Sirkar schon angibt, mit dem Kerreffekt nicht unmittelbar zusammenhängt. Die Weiterverfolgung zeigte uns, daß der Streifeneffekt durch eine sehr regelmäßige Schlierenbildung hervorgerufen wird, die ihrerseits durch die Erwärmung des Nitrobenzols infolge der frequenzabhängigen dielektrischen Verluste bedingt ist. Diese Verluste sind bei Frequenzen von etwa 10^7 Hertz auch bei sorgfältig gereinigtem und

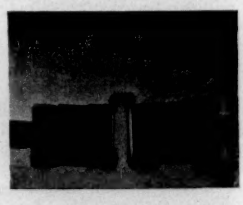


Fig. 4. Wie Fig. 3. Schliere im Entstehen.

im Vakuum aufbewahrtem Nitrobenzol von äußerst geringer Leitfähigkeit anscheinend unvermeidbar. Eine Strömungsdoppelbrechung tritt nicht merkbar in Erscheinung; das wird dadurch bewiesen, daß der Effekt auch im gewöhnlichen Lichte gleich deutlich zu beobachten ist. Am besten wird dabei außer den Nikols auch die Vorsatzlinse weggenommen.

Man erhält dann die Fig. 3 und 4 (dreifache Vergrößerung), die das Schlierenbild in Nitrobenzol bei 2×10^7 Hertz und 5 kV/cm zeigen.

1) Cotton und Mouton, C. R. **194**, 11, 924, 1932.

2) Pungs und Vogler, Physik. Zeitschr. **31**, 485—487, 1930.

3) Hehlgans, Zeitschr. f. techn. Physik **12**, 5, 634, 1929; R. Möller, Physik. Zeitschr. **32**, 697, 1931.

Die Fig. 4 ist kurz nach dem Einschalten aufgenommen, während Fig. 3 die vollkommene Ausbildung der Erscheinung darstellt. Die Streifen scheinen zunächst völlig parallel aus den Elektroden herauszuwachsen und sind nur an den Enden etwas abgerundet (Fig. 4). Erst unter dem Einfluß der nach etwa 1 Sekunde einsetzenden Strömung nehmen sie die in Fig. 2 und 3 ersichtliche Stromlinienform an.

Dieser Befund legt die folgende Erklärung nahe: Die im Felde entstehenden Absorptionsverluste bewirken zunächst eine ungefähr gleichmäßige Erwärmung der Flüssigkeit im Felde. Die Flüssigkeitsschichten an den Elektroden führen die Wärme schnell an diese ab; sie werden dadurch kühler und dichter als das Nitrobenzol im Felde. Die Krümmung der Schichten an den Enden der beiden Elektrodenplatten wirkt etwa wie Zylinderlinsen mit der Achse senkrecht zur Lichtrichtung. Dadurch ist das Erscheinen der beiden hellen Streifen an den Elektroden zu erklären. Die Mitte des Feldes gibt die Absorptionswärme durch Strömung ab, wodurch die Elektrodenschichten Stromlinienform annehmen.

Nach dieser Erklärung wäre zu erwarten, daß der Effekt auch bei jeder anderen Flüssigkeit mit genügenden Absorptions- oder Leitungsverlusten zu beobachten wäre. Zur Bestätigung dient die Aufnahme (Fig. 5) mit Terpentinöl (bei 10^7 Hertz

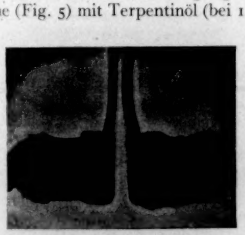


Fig. 5. Wie Fig. 3 Terpentinöl.

und 5 kV/cm), also einem Stoff mit sehr geringer Kerrkonstante, aber hohen dielektrischen Verlusten bei Hochfrequenz. Auch Paraffinöl zeigte das gleiche Ergebnis; dabei wurde auch die Temperatur gemessen, wobei es sich zeigte, daß zur Ausbildung der Strömungserscheinung eine Temperaturerhöhung von etwa 3^0 C vollständig genügt. Bei Wasser im Niederfrequenzfelde von etwa 100 V/cm konnte man eine ähnliche Erscheinung beobachten, die aber durch Gasentwicklung undeutlich wurde.

Alle diese Beobachtungen zeigen, daß die Erwärmung durch dielektrische Verluste und die nachfolgende Strömung die Ursache des Streifeneffektes ist. Daß diese einfache Erklärung bisher nicht gefunden worden ist, liegt vielleicht daran, daß die Erscheinung außerordentlich gleichmäßig und stabil ist, und daß die optischen Bedingungen bei Beobachtung des Kerreffektes das Strömungsbild stark verdecken.

Die von Cotton-Mouton und uns beobachtete träge Doppelbrechung in der Kerrzelle ist nun als eine Folge der Übertragung der Verlustwärme auf den Glaskörper der Küvette zu betrachten. An unserer Hochfrequenzzelle beobachteten wir den Vorgang wie folgt: Mit dem Einschalten setzte eine zusätzliche Doppelbrechung, kenntlich durch die Aufhellung des Feldes, ein, die im Verlaufe von etwa 15—100 Sekunden — je nach der angelegten Spannung — bis zu einem Höchstwerte anwuchs. Beim Ausschalten nimmt die Aufhellung nur allmählich ab, um nach ungefähr der gleichen Zeit zu verschwinden. Die Erscheinung ist nicht unmittelbar von der Feldrichtung abhängig und tritt besonders deutlich bei ungenügend gereinigtem Nitrobenzol auf. Bei einer Probezelle konnte man den Kerrkondensator innerhalb der Küvette verschieben. Entfernte man ihn nach dem Abschalten aus dem Blickfelde, so blieb die Doppelbrechung an der ursprünglichen Stelle mit voller Stärke bestehen. Sie war also weder an die Elektroden noch an die durch die Bewegung umgerührte Flüssigkeit gebunden. Nach Drehung der beiden Prismen um je 45^0 trat die träge Doppelbrechung gleichfalls auf, so daß weder Kerreffekt noch Strömungsdoppelbrechung als Ursache der Aufhellung anzusehen sind.

In mehreren Probezellen von ganz verschiedenen Dimensionen konnte die träge Aufhellung nicht nur bei Nitrobenzol im Hochfrequenzfelde, sondern auch in ganz analoger Weise bei Wasser im Niederfrequenzfelde und selbst bei Erwärmung der Flüssigkeit durch einen Heizdraht erzeugt werden[1]).

Diese Ergebnisse rechtfertigen die Annahme, daß wir es nur mit einer Deformationsdoppelbrechung zu tun haben, die durch die an sich geringe ungleichmäßige Erwärmung in den Deckelglasplatten der Küvette hervorgerufen worden ist. Wir wiederholten dann den Versuch, wie Cotton und Mouton[2]) ihn angegeben haben, indem wir Mikroskopdeckgläschen mit zwei Distanzstück-

1) Herr Szivessy macht uns freundlicherweise darauf aufmerksam, daß Leiser in den Abh. der Deutschen Bunsengesellschaft **4**, 37, 1910, eine remanente Doppelbrechung beschreibt, die er bei Safrol festgestellt hat. Leiser erörtert verschiedene mögliche Ursachen der Erscheinung, kommt jedoch zu keinem Ergebnis, da er nur die Flüssigkeit selbst betrachtet und in den Deckelplatten offenbar keine Doppelbrechung vermutet hat. Die Erwärmung als Ursache anzunehmen, lehnt er sogar ausdrücklich ab, weil er durch wahrscheinlich zu gleichmäßige künstliche Erwärmung keine Doppelbrechung erhielt.

2) Cotton und Mouton, a. a. O.

chen aus dünnem Blech, die gleichzeitig als Elektroden dienten, in einem Abstand von 0,2 mm aufeinander legten und in den entstehenden sehr kleinen Zwischenraum einen Tropfen Nitrobenzol brachten. Wir beobachteten dann beim Anlegen von etwa 2000 Volt Niederfrequenzwechselspannung eine träge Aufhellung, wie sie von Cotton und Mouton beschrieben wurde. Bei Wiederholung des Versuches mit Wasser an Stelle von Nitrobenzol beobachteten wir schon bei etwa 50 Volt die gleiche Erscheinung; selbst bei Fortlassen der Spannung und künstlicher Erwärmung mit Hilfe eines Heizdrahtes trat derselbe Effekt auf. Es muß sich auch hier um eine Deformationsdoppelbrechung im Glase handeln, bedingt durch die Erwärmung der Flüssigkeit. Damit stimmt die im angeführten Berichte von Cotton und Mouton ausgesprochene Ansicht überein, daß die beobachtete Erscheinung dann besonders stark auftritt, wenn die abschließenden Flächen der Küvette in der Nähe der Elektroden liegen. Der Umstand, daß wir diese Deformationsdoppelbrechung erst bei hohen Frequenzen beobachtet haben, liegt wohl an der Reinheit des von uns benutzten Nitrobenzols, das bei einer Feldstärke von 10 kV/cm und bei Frequenzen in der Größenordnung von etwa 10^6 Hertz noch keine merkbare Erwärmung zeigt. Die Größe der Doppelbrechung betrug ungefähr 1^0; auf eine genaue Messung mit Hilfe eines optischen Kompensators glaubten wir wegen der Abhängigkeit des Effektes von zufälligen Spannungszuständen im Glase verzichten zu können.

Zusammenfassung.

Der von Sirkar und Cotton-Mouton beobachtete Streifeneffekt im Kerrfelde, insbesondere bei höheren Frequenzen, sowie das Auftreten einer zusätzlichen trägen Doppelbrechung in der Kerrzelle finden ihre Erklärung durch Erwärmung infolge dielektrischer Verluste, die eine sehr regelmäßige Strömung im Kerrfelde und Deformationsdoppelbrechung in den Abschlußgläsern der Kerrzelle verursacht.

Braunschweig, Institut für Fernmelde- und Hochfrequenz-Technik der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 15. Juni 1932.)

Dispersion der Leitfähigkeit einiger wässeriger Elektrolytmischungen.

Von M. E. Spaght[1]).

Einleitung.

Die Debyeschen Anschauungen über die Leitung des Stromes in Elektrolyten haben durch die in letzter Zeit vielfach durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen bei Hochfrequenz eine weitere starke Stütze gefunden. Ein weiterer Beitrag in dieser Richtung soll die vorliegende kleine Arbeit bilden, in der die Dispersionserscheinungen an einigen Elektrolytgemischen untersucht werden.

Bei Niederfrequenz sind schon verschiedentlich Messungen an Gemischen ausgeführt worden[2]); die Abweichungen von der Additivität der Leitfähigkeiten der einzelnen Komponenten lassen interessante Rückschlüsse auf die Theorie ziehen. Es war zu erwarten, daß infolge der gegenseitigen elektrischen Beeinflussung der Ionen auch der Dispersionseffekt keine Additivität zeigen werde.

Die Messungen wurden mit der Sack-Brendelschen[3]) Apparatur bei 16 m Wellenlänge ausgeführt. Als Grundsubstanz wurde wegen seines großen Effektes $Ca_2Fe(CN)_2$[4]) gewählt. Das Lösungsmittel war stets Wasser, der Vergleichselektrolyt reine KCl-Lösung.

$Ca_2Fe(CN)_6$-Mischungen mit KCl, HCl und KOH.

Vorerst wurden drei Reihen von Mischungen gemessen. Die Mischungen wurden in diesem Falle in der Weise hergestellt, daß die zu messende Lösung aus einer Mischung zu gleichen Teilen von gleichleitenden Lösungen von $Ca_2Fe(CN)_6$ und der jeweilig zugesetzten Substanz bestand. Zuerst wurde die Niederfrequenzleitfähigkeit gemessen und darauf die Hochfrequenzleitfähigkeit, woraus sich in bekannter Weise der Dispersionseffekt berechnet.

Fig. 1 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen. Dabei ist die wirkliche Konzentration in Mol/Liter von $Ca_2Fe(CN)_6$ in der gemischten Lösung als Abszisse, und die prozentuale relative Vermehrung der Leitfähigkeit gegenüber KCl als Ordinate aufgetragen. Die gestrichelte Kurve gibt die theoretische Kurve für reines $Ca_2Fe(CN)_6$ wieder; sie wird nach Gaertner[5]) durch die

1) International Exchange Fellow.

2) Renholm, Acta Societatis Scientiarum Jennicae Tom. L, No. 10; Bennewitz, Wagner und Küchler, Physik. Zeitschr. **30**, 623, 1929.

3) Brendel, Mittelstaedt und Sack, Physik. Zeitschr. **30**, 576, 1929; Brendel, Physik. Zeitschr. **32**, 327, 1931; Gaertner, Physik. Zeitsch. **32**, 919, 1931.

4) Gaertner, l. c.

5) Gaertner, l. c.

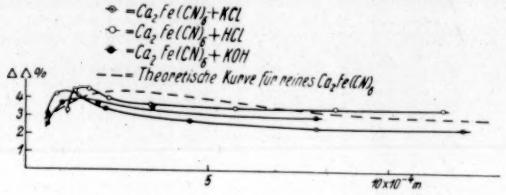


Fig. 1.

Experimente gut bestätigt. Für die Aufzeichnung des Effektes der Mischungen wurde folgendermaßen überlegt: In erster (sehr grober Annäherung) wird der Strom zu gleichen Teilen von den beiden Komponenten der Mischung geleitet. Nun ist aber bekannt[1]), daß der Dispersionseffekt von *HCl*, *KCl* und *KOH* sehr klein ist, hier also vernachlässigt werden kann. Der gesamte gemessene Effekt wäre nach dieser Auffassung also dem $Ca_2Fe(CN)_6$ allein zuzuschreiben. Da aber der gemessene Effekt auf die gesamte Leitfähigkeit bezogen ist, so sind die Werte noch mit zwei zu multiplizieren, um den eigentlichen Effekt des $Ca_2Fe(CN)_6$ in der Mischung zu erhalten. Bei Additivität der Effekte müßte die so erhaltene Kurve, wie sie in der Figur eingetragen ist, mit der Kurve für reines $Ca_2Fe(CN)_6$ übereinstimmen. Man sieht, wie es auch nicht anders zu erwarten ist, daß in Wirklichkeit die Kurven wesentlich verschieden sind und auch in den Mischungen noch von den verschiedenen zugesetzten Elektrolyten abhängen.

In jedem der drei Fälle liegt das Maximum des Effektes an einer Stelle kleinerer Konzentration als für reines $Ca_2Fe(CN)_6$. Dies kann qualitativ wohl so gedeutet werden, daß die Anwesenheit der fremden Ionen eine vergrößerte Konzentration bedeutet und auf diese Weise eine Verkleinerung der Relaxationszeit und dadurch diese Verlagerung im erwähnten Sinne hervorruft. Daß das Maximum des Effektes bei kleinerer Relaxationszeit (relativ zur Meßfrequenz) nach kleineren Konzentrationen verschoben wird, sieht man nach Brendel[2]) beim Vergleich von Messungen bei 16 und 30 m.

Wäre jedoch durch das Zusetzen der Elektrolyten nur die Relaxationszeit geändert worden, so müßte die Kurve im ganzen Verlauf unterhalb der für reines $Ca_2Fe(CN)_6$ liegen. Das ist aber nicht so, und wir müssen also noch einen anderen Effekt in Betracht ziehen, nämlich die Tatsache, daß eine Vergrößerung der vorhandenen Ionenzahl ein Anwachsen der interionischen Kräfte hervorruft, und infolgedessen eine Vergrößerung der bremsenden Kraft und ein Anwachsen von A_f. Der Verlauf der Dispersionskurve wird also durch diese beiden Effekte bestimmt. Die Verschiedenheit der Kurven ist ein Ausdruck der Individualität der zugesetzten Ionen, der sich hier viel krasser zu zeigen scheint als beim Vergleich von reinen Elektrolyten untereinander (z. B. *KCl* und *HCl*; $CuSO_4$ und $MgSO_4$ usw.).

$Ca_2Fe(CN)_6$ mit verschiedenen Konzentrationen von *HCl*.

Um den Effekt für verschiedene Konzentrationen der zugesetzten Ionen zu bestimmen, wurde $Ca_2Fe(CN)_6$ und *HCl* in der Weise gemischt, daß die Leitfähigkeit der zugesetzten *HCl* ein Vielfaches der Leitfähigkeit der $Ca_2Fe(CN)_6$-Lösung betrug.

Zwei Konzentrationen von $Ca_2Fe(CN)_6$ wurden untersucht. Die erste lag bei $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ Mol pro Liter. Bei dieser Konzentration lag bei den oben erwähnten Messungen das Maximum des Effekts (siehe Fig. 1). Als Beispiel einer größeren Konzentration wurde $8{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol genommen.

In Fig. 2 sind die Dispersionseffekte gegen die Leitfähigkeit der gelösten *HCl* aufgezeichnet. Diese wurde als Vielfaches der Leitfähigkeit der reinen Lösung von $Ca_2Fe(CN)_6$ dargestellt.

Der gemessene Effekt wurde, ausgehend von den gleichen Überlegungen wie früher, stets mit

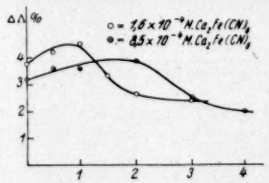


Fig. 2.

einem Faktor multipliziert, der das Reziproke des Bruchteils betrug, den die Leitfähigkeit des $Ca_2Fe(CN)_6$ ausmachte. Betrug also die Leitfähigkeit des *HCl* das Doppelte der des $Ca_2Fe(CN)_6$,

1) Brendel, Physik. Zeitschr. **32**, 327, 1931.
2) Brendel, l. c.

so ist der aufgezeichnete Effekt das Dreifache der gemessenen. (Abszisse gleich o bedeutet also reines $Ca_2Fe(CN)_6$.)

Die Deutung der Kurven ist wieder durch Relaxationszeit und Relaxationskraft gegeben; bei kleinen Konzentrationen zugesetztem *HCl* sind die Relaxationszeiten zwar verkleinert, aber die Relaxationskräfte so stark erhöht, daß sie im Effekt doch überwiegen. (Die Größe der Relaxationskraft macht sich auch in der Niederfrequenzleitfähigkeit bemerkbar.) Bei hohen Konzentrationen überwiegt der Einfluß der stark verkleinerten Relaxationszeit. Für größere $Ca_2Fe(CN)_6$-Konzentrationen verschiebt sich die Kurve nach größeren Zusatzkonzentrationen, wie wohl zu erwarten ist.

Bei diesen Überlegungen wurde immer so getan, als ob der Einfluß auf den Effekt des Zusatzelektrolyten bei den Mischungen vernachlässigt werden kann. Bei diesen rein qualitativen Überlegungen ist dies wohl gerechtfertigt. Infolge der geringen Wertigkeit ist ihr Effekt an und für sich klein, und es ist nicht zu erwarten, daß er durch den Zusatz von $Ca_2Fe(CN)_6$ um eine Größenordnung verändert werden wird.

Auf eine genaue Durchrechnung wurde verzichtet, da nach einer persönlichen Mitteilung von Herrn Prof. Falkenhagen mit der Durchführung der Rechnungen schon von anderer Seite begonnen wurde.

Zusammenfassung.

Es wurden der Dispersionseffekt von Mischungen von $Ca_2Fe(CN)_6$ mit *KCl*, *HCl* und *KOH* untersucht und die Resultate auf Grund der Debye-Falkenhagenschen Theorie qualitativ gedeutet.

Zum Schlusse möchte ich noch Herrn Prof. Dr. P. Debye für die gastfreundliche Aufnahme im Institut und für sein stets förderndes Interesse herzlichst danken. Ebenso danke ich Herrn Dr. Sack für seine wertvolle Mithilfe. Ferner gilt mein Dank dem Institute of International Education für ein Stipendium.

Leipzig, Physikal. Inst. d. Univ. Leipzig.

(Eingegangen 18. Juni 1932.)

Über die Zustandsgleichung von van der Waals. I.

Von K. Jablczynski.

Trotzdem diese Gleichung vielmals und allseitig bearbeitet wurde, bringt sie jedoch eine neue Folgerung mit sich, die bis jetzt der Beobachtung entging. Sie steht im Zusammenhang mit

$$p\,w^2 = \text{Minimum}$$

in bezug auf das Volumen w. Differenziert man in der van der Waalsschen Gleichung:

$$(p + a)(w - b) = w^2 R T \qquad (1)$$

nach w bei konstanter Temperatur und setzt diesen Differentialquotienten für das Minimum gleich o, so bekommt man:

$$\left[\frac{\partial (p\,w^2)}{\partial w}\right]_T = \frac{2\,w R T}{w - b} - \frac{w^2 R T}{(w-b)^2} = 0 \qquad (2)$$

und daraus

$$(w) = 2\,b. \qquad (3)$$

Das Volumen (w) in $p\,w^2$-Minimum beträgt rund $2\,b$[1]). Dieser Schluß ist unerwartet und höchst erfolgreich; er erlaubt, die Konstante b für jede Isotherme direkt aus Versuchsdaten zu berechnen, insofern das Beobachtungsmaterial genügende Druckgrenzen umfaßt.

Es läßt sich weiter auch die Konstante a, unabhängig von b, direkt ermitteln; eliminiert man b aus (1) und (2), so bekommt man

$$a = 2\,(w)\,R T - (p\,w^2). \qquad (4)$$

Das $p\,w^2$-Minimum stellt den Schnittpunkt der $2\,b$-Ordinate mit den Isothermen dar und

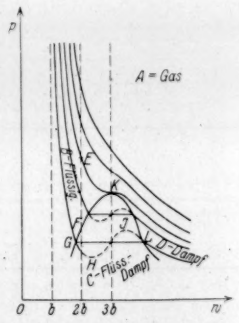


Fig. 1.

tritt auf jeder Isotherme hervor, da alle Isothermen gegen die $2\,b$-Ordinate konvergieren. Über

1) Die Ausdrücke: $p\,w^2$, w und p, die dem $p\,w^2$-Minimum entsprechen, werde ich in Klammern setzen.

der krit. Temperatur geht die $2b$-Ordinate durch das Gasgebiet A (s. Fig. 1); dann schneidet sie die krit. Isotherme bei E und tritt in das flüssige Gebiet B hinein, um durch F weiter in das Verdampfungsgebiet C überzugehen; hier ist leider keine Möglichkeit vorhanden, $p\,w^2$-Minimum zu berechnen, da die v. d. Waalssche Verbindungslinie $GHIL$ sich praktisch kaum realisieren läßt, dagegen die Gerade GL von der Gl. (1) nicht umfaßt ist. Im Dampfgebiete D soll niemals ($p\,w^2$) erscheinen.

Zur Berechnung des ($p\,w^2$) habe ich zuerst zwei Stoffe gewählt: Kohlendioxyd, welches von Amagat[1]), Keesom[2]), sowie von Nijhoff, Gerver und Michels[3]) in weiten Druck- und Temperaturgrenzen untersucht wurde, und Äthylen nach Amagat[4]). Ferner wurden CO, N_2, O_2, H_2 und He in Betracht gezogen. Obwohl ein reichliches Versuchsmaterial über die Kompressibilität von Gasen in der Literatur zu finden ist, gibt es doch nur wenige Messungen, welche die Berechnung des $p\,w^2$-Minimums gestatten.

Um die Konstanten a und b für verschiedene Gase direkt miteinander zu vergleichen, habe ich

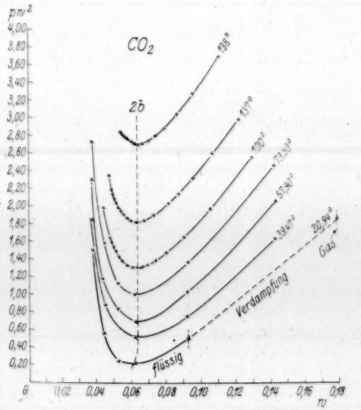


Fig. 2.

alle Volumina, die in bezug auf 1 Liter bei 0° und 700 mm angegeben sind, auf Molliter-Atmosphäre umgerechnet, indem ich sie mit dem Volumenfaktor:

$$F = \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Gew. von 1 Lit. bei } 0^0 \text{ und } 760 \text{ mm}}$$

multipliziert habe.

Die Aufsuchung des $p\,w^2$-Minimums geschah graphisch in bezug auf w oder p; der dadurch entstandene Fehler beläuft sich auf etwa 3 Proz. Als Beispiel sind in der Fig. 2 die Kurven $p\,w^2 - w$ für CO_2 bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen.

Kohlendioxyd.

F wurde gleich $\frac{44{,}00}{1{,}9767} = 22{,}26$ Molliter bei 0° und 760 mm gesetzt. In der Tab. I und II bringe ich, als Beispiel, die Ergebnisse der Rechnung bei 198° und 57,90°; im ersten Falle tritt ($p\,w^2$) bei 650 Atm., im zweiten bei 166 Atm. auf; je höher die Temperatur ist, desto mehr steigt der (p)-Druck. In der Tab. III haben wir es schon mit der flüssigen Phase zu tun; die Grenzvolumina für dampfförmiges und flüssiges CO_2 sind bei 57,74 Atm. angegeben. Das ($p\,w^2$) liegt in dem flüssigen Gebiete bei 57,85 Atm. In der Tab. IV sind die endgültigen Resultate zusammengestellt.

Daraus ziehen wir folgende Schlüsse.

1. b-Konstante hat wirklich eine hervorragende Konstanz zwischen 198° und 37° mit dem Durchschnittswerte:

$$b = 0{,}0320 \text{ Lit.},$$

sie ist also in diesen Grenzen von der Temperatur vollkommen unabhängig; erst in der Nähe der krit. Isotherme bemerkt man einen kleinen Abfall von b, welcher sich auch auf die flüssige Phase erstreckt. Es ist höchst bemerkenswert, daß wir die b-Konstante, zwar ein wenig kleiner, aus den Eigenschaften des flüssigen Kohlendioxyds zu berechnen imstande sind.

2. Der Koeffizient a. In den Tab. I, II und III habe ich den Wert a nach der Gleichung 1 bei konstantem b berechnet; wie man sieht, fällt a bei gleichbleibender Temperatur mit der Volumverminderung zuerst ab, dann geht es durch ein Minimum und steigt schließlich an. Dieser Gang wiederholt sich bei allen Temperaturen; man muß daraus schließen, daß a vom Volumen stark abhängt.

In der Tab. IV, die eine Isochore darstellt (Konstanz von b und somit auch $[w]$), bemerkt man ein stetiges, allerdings nicht sehr großen Fallen von a mit der Temperatur (in den Grenzen 37°—198°); a muß somit auch von der Temperatur abhängig sein.

Wir können also allgemein schreiben:

$$a = f_1\,(w,\ T) \text{ oder } a = f_2\,(p,\ T). \qquad (6)$$

1) Ann. chim. phys. [6] **29**, 70, 1893.
2) Comm. Leiden **88**, 1903 und Landolt-Börnstein Tab. II, 1, 56.
3) Proc. R. Ac. Amst. **33**, 72, 1930 und Land. Börn. Tab. II, 1, 57.
4) Loc. cit.

Tabelle I.

CO_2 bei 198° nach Amagat (Auszug).

p[1])	w[2])	$p\,w^2$	a ($b = 0{,}0323$)
75	0,4793	17,23	2,63
100	3523	12,41	2,57
300	1109	3,687	2,35
500	0,07469	2,790	2,30
550	7062	2,743	2,28
600	6720	2,710	2,29
650	6452	2,706	2,28
700	6220	2,708	2,29
750	6034	2,731	2,29
950	5473	2,845	2,31

Minimum.

$(p\,w^2) = 2{,}706 \quad b = 0{,}0323$

$(p) = 650 \quad a = 2{,}28$

$(w) = 0{,}06452.$

Tabelle II.

CO_2 bei 57,90° nach Nijhoff, Gerver und Michels.

p	w	$p\,w^2$	a ($b = 0{,}0320$)
66,766	0,2918	5,689	3,211
99,490	0,1438	2,059	2,966
119,90	0,09285	1,034	2,812
178,13	6253	0,6965	2,807
287,95	5283	0,8039	2,834
597,19	4476	1,196	3,266
1576,7	3819	2,300	4,098

Minimum.

$(p\,w^2) = 0{,}680 \quad b = 0{,}0320$

$(w) = 0{,}0640 \quad a = 2{,}794$

$(p) = 166.$

Tabelle III.

CO_2 bei 20,94° nach Nijhoff, Gerver und Michels.

Zustand	p	w	$p\,w^2$	a ($b = 0{,}0313$)
Dampf	51,518	0,2917	4,383	3,496
	57,75	1793	1,857	3,378
Flüssig	57,73	0,09279	0,4971	2,879
	57,82	6248	0,2258	2,792
	86,878	5282	0,2424	2,884
	280,66	4501	0,5685	2,994
	1056,3	3830	1,550	3,504

Minimum.

$(p\,w^2) = 0{,}226 \quad b = 0{,}0313$

$(w) = 0{,}0625 \quad a = 2{,}557$

$(p) = 57{,}85.$

1) p in Atmosphären.
2) w in Mollitern.

Tabelle IV.

CO_2. Zusammenstellung.

Autor[1])	Temp. C	(p)	$(p\,w^2)$	b	a
A.	198	650	2,706	0,0323	2,28
A.	137	440	1,827	322	2,51
N.	100,5	308	1,300	325	2,68
A.	100	318	1,294	319	2,61
A.	90	275	1,158	324	2,71
A.	80	245	1,008	321	2,70
N.	79,5	244	1,000	320	2,70
A.	70	217	0,868	316	2,69
A.	60	170	0,720	326	2,84
N.	57,9	166	0,680	320	2,79
A.	50	140	0,570	319	2,81
K.	41,95	115	0,463	317	2,82
A.	40	107	0,441	321	2,86
N.	39,47	102,5	0,420	320	2,86
K.	37,09	99	0,398	317	2,83
K.	34,02	92	0,354	310	2,77
K.	31,89	85	0,328	311	2,78
K. (kr.)	30,98	83	0,315	308	2,71
A. (fl.)	30	84	0,304	301	2,69
N. (fl.)	20,94	57,85	0,226	313	2,58
A.	20				
A.	10		Verdampfungsgebiet		
A. N.	0				

Diese Relation ist in der Literatur bekannt und allgemein anerkannt. Man bemühte sich manchmal, sie zu lösen, jedoch bisher noch ohne Erfolg.

3. Kritische Konstante. Das krit. Volumen berechnet sich entsprechend der Gleichung $\varphi = 3\,b$ zu 0,0960, während auf experimentellen Wege 0,0957 gefunden wurde. Dagegen weichen die krit. Temperatur und der krit. Druck von den experimentellen stark ab; nehmen wir für a die in der Tab. IV angegebenen Werte an und tragen wir sie in die bekannte Formel ein, so bekommen wir für π die Zahlen: 81 bis 110 Atm., während experimentell 72,9 Atm. gefunden wurde; ebenso steigt ϑ von $-17{,}9°$ bis $+50°$ C und entspricht nicht dem experimentellen Werte 31,0°. Die Ursache ist darin zu suchen, daß man beim Ableiten der krit. Formeln aus der v. d. Waalsschen Gleichung die Konstanz von a angenommen hat, was jedoch mit den Tatsachen nicht im Einklang steht.

Nun tritt eine gewisse Schwierigkeit hervor. Ist a nicht konstant, so würde die oben durchgeführte Rechnung und somit die Konsequenzen (3) und (4) unrichtig werden. Wir haben aber oben bemerkt, daß a auch durch ein Minimum geht; wie aus Tab. I, II und III (auch in allen anderen, die ich hier nicht anführe) ersichtlich ist, fällt dieses a-Minimum mit dem $p\,w^2$-Minimum zu-

1) A. = Amagat; K. = Keesom; N. = Nijhoff, Gerver und Michels.

sammen. Durch Differenzieren der Gleichung (1) nach w soll man eigentlich bekommen:

$$\left[\frac{\partial (p w^2 + a)}{\partial w}\right]_T = \left[\frac{\partial (p w^2)}{\partial w}\right]_T + \left[\frac{\partial a}{\partial w}\right]_T. \quad (7)$$

Da die beiden rechten Ausdrücke in demselben Punkte ihr Minimum haben, so ist somit:

$$\left[\frac{\partial (p w^2)}{\partial w}\right]_T = \left[\frac{\partial a}{\partial w}\right]_T = 0. \quad (8)$$

Die weitere Entwicklung bleibt dann dieselbe wie oben.

Äthylen.

Das zweite Gas, welches von Amagat[1]) in weiteren Druckgrenzen untersucht wurde, ist Äthylen. Sein Volumenfaktor berechnet sich zu:

$$F = \frac{28{,}03}{1{,}2604} = 22{,}24 \text{ Molliter bei } 0^0 \text{ und } 760 \text{ mm}.$$

In der Tab. V und VI bringe ich auszugsweise die Berechnungen des $p w^2$-Minimums: bei 80° im Gasgebiete und bei 7,5° für die flüssige Phase. Für andere Temperaturen habe ich nur die endgültigen Resultate in der Tab. VII zusammengestellt.

Die Ergebnisse sind dieselben, wie bei CO_2.

1. b erweist eine ausgezeichnete Konstanz zwischen 198,5° und der krit. Isotherme mit dem Durchschnittswerte:

$$b = 0{,}0454.$$

Es ist wieder der Schluß vollkommen berechtigt, daß b weder von der Temperatur noch vom Drucke abhängt. Erst für die flüssige Phase zeigt b, wie bei CO_2, ein kleines Fallen.

Tabelle V.

Äthylen bei 80° nach Amagat (Auszug).

p	w	$p w^2$	a ($b = 0{,}0450$)
50	0,4758	11,33	3,90
100	1883	3,546	3,62
175	1014	1,801	3,48
200	0,09319	1,737	3,48
225	8752	1,724	3,49
250	8337	1,738	3,51
300	7766	1,810	3,54
600	6381	2,443	3,82
1000	5707	3,257	4,56

Minimum.

$\langle p w^2 \rangle = 1{,}7190 \quad b = 0{,}0450$
$\langle p \rangle = 212{,}5 \quad a = 3{,}49$
$\langle w \rangle = 0{,}0900.$

1) Loc. cit.

Tabelle VI.

Äthylen bei 7,5° nach Amagat (Auszug).

Zustand	p	w	$p w^2$	a ($b = 0{,}0425$)
Dampf	38	0,3942	5,903	4,26
	42	3223	4,363	4,18
	47	2210	2,296	4,00
	48	1530	1,123	3,75
Flüssig	49	0,09759	0,4667	3,51
	52	8812	4038	3,51
	54	8608	4001	3,51
	56	8439	3988	3,51
	58	8362	4055	3,51

Minimum.

$\langle p w^2 \rangle = 0{,}3980 \quad b = 0{,}0425$
$\langle p \rangle = 55{,}2 \quad a = 3{,}51$
$\langle w \rangle = 0{,}08492.$

Tabelle VII.

Äthylen nach Amagat. Zusammenstellung.

Temp. C	$\langle p \rangle$	$\langle p w^2 \rangle$	b	a
198,5	470	3,890	0,0455	3,15
137,5	325	2,784	463	3,45
100	260	2,098	449	3,44
90	237,5	1,910	448	3,43
80	212,5	1,719	450	3,49
70	187,5	1,540	453	3,51
60	162,5	1,346	455	3,63
50	140	1,160	455	3,66
40	115	0,980	462	3,76
30	95	0,802	459	3,76
20	78,5	0,619	444	3,65
10 (kr.)	59,3	0,441	431	3,56
7,5 (fl.)	55,2	0,398	425	3,51
5 (fl.)	47,6	0,355	432	3,58
0 (fl.)	42,5	0,287	411	3,94

2. a zeigt sich nicht konstant. In der Tab. V (sowie in allen anderen) bemerkt man, wie beim CO_2, mit steigender Gasverdichtung zuerst ein Fallen, dann ein Steigen des a-Wertes eintritt, wobei das a-Minimum mit dem $p w^2$-Minimum zusammenfällt. Der Koeffizient ist also vom Volumen abhängig. In der Tab. VI für die Isochore fällt a mit der Temperatur nur wenig, aber doch stetig ab; somit steht a mit der Temperatur in Beziehung. Die allgemeine Gleichung (6) behält ihre Gültigkeit auch für Äthylen bei.

3. Die krit. Konstanten zeigen dieselbe Eigentümlichkeiten wie bei CO_2. Leider ist das krit. Volumen des Äthylens noch nicht mit Sicherheit bekannt; aus b ergibt sich sein Wert zu $\varphi = 0{,}134$ Lit. Die krit. Drucke liegen zwischen 56,3 bis 74,4 Atm. statt des experimentellen 50,7 Atm.; die krit. Temperaturen ändern sich von $-23{,}2^0$ bis $+25{,}3^0$ statt $+9{,}5^0$.

Kohlenoxyd.

Ich benutze die Daten von Bartlett und seinen Mitarbeitern[1]; der Volumenfaktor ist gleich $F = \frac{28{,}00}{1{,}2502} = 22{,}40$. Die Ergebnisse sind in der Tab. VIII zusammengestellt.

Tabelle VIII.

Kohlenoxyd. Zusammenstellung.

Temp.	(p)	$(p\,w^2)$	b	a
100	840	3,100	0,0304	0,617
50	670	2,510	306	733
25	560	2,210	312	842
0	500	1,923	310	854
— 25	415	1,630	313	921
— 50	340	1,310	310	961
— 70	260	1,040	316	1,066

Die Ergebnisse sind denen für CO_2 und Äthylen vollkommen analog; die Konstanz von b mit dem Durchschnittswerte:

$$b = 0{,}0310 \text{ Lit.},$$

tritt klar hervor; dagegen ändert sich a mit dem Volumen resp. Drucke (vierte Kolonne in der Tab. VIII — Isotherme), sowie mit der Temperatur. Die $p\,w^2$- und a-Minima fallen wieder zusammen. Die kritischen Konstanten, besonders die Temperatur, weichen mehr oder weniger von den experimentellen ab; das Volumen berechnet sich zu 0,930 statt 0,900 Lit.; der Druck steigt (bei der Temperaturerniedrigung) von 24,7 bis 39,4 Atm. statt 34,6; die krit. Temperatur ändert sich von — 200° bis — 151°, während experimentell — 138,7° gefunden wurde. Die Ursache der Abweichung bleibt dieselbe wie bei CO_2.

Stickstoff.

Aus allen in der Literatur angegebenen Versuchsdaten sind nur 9 Isothermen von Amagat[2]) sowie von Bartlett[3]) und seinen Mitarbeitern zur Berechnung des $(p\,w^2)$ geeignet. Die Ergebnisse findet man in der Tab. IX. Der Volumenfaktor wurde gleich $F = \frac{28{,}02}{1{,}25055} = 22{,}406$ angenommen.

Die Schlüsse sind wieder dieselben wie bei den vorigen Gasen; b bleibt zwischen 100° und

1) Journ. Am. Chem. Soc. **52**, 1374, 1930 und Land. Börn. Tab. II, 1, 58.
2) Ann. chim. phys. [6] **29**, 70, 1893.
3) Journ. chem. Soc. **49**, 687 und 1955, 1927; **50**, 1275, 1928; auch Land. Börn. Tab. II, 1, 53 u. 54.

Tabelle IX.

Stickstoff. Zusammenstellung.

Autor[1])	Temp.	(p)	$(p\,w^2)$	b	a
A.	99,45	835	3,086	0,0304	0,630
B.	50	670	2,530	307	726
B.	20	540	2,150	315	884
A.	16,03	575	2,122	304	758
B.	0	505	1,920	308	842
A.	0	480	1,938	318	907
B.	— 25	430	1,640	309	873
B.	— 50	355	1,330	306	910
B.	— 70	270	1,080	316	1,026

— 70° vollkommen konstant mit dem Durchschnittswerte:

$$b = 0{,}0310 \text{ Lit.}$$

Dagegen ändert sich a mit der Temperatur (Tab. IX) und mit dem Volumen; sein Minimum fällt mit dem $p\,w^2$-Minimum zusammen. Das krit. Volumen berechnet sich zu 0,0930 statt des experimentellen 0,0901; π ändert sich von 25,2 bis 38,0 statt 33,5 Atm.; ϑ bewegt sich in den Grenzen von — 198° bis — 156° statt — 147,1°.

Tabelle X.

Sauerstoff. Zusammenstellung.

Temp.	(p)	$(p\,w^2)$	b	a
99,5	930	2,317	0,0250	0,734
15,65	580	1,492	254	0,911
0	525	1,337	252	0,922

Sauerstoff.

Leider sind nur drei Isothermen von Amagat[2]) brauchbar (Tab. X). $F = \frac{32}{1{,}4289} = 22{,}39$. Es wiederholt sich dasselbe, wie bei den vorigen Gasen; b erweist sich vollkommen konstant mit dem Werte:

$$b = 0{,}0252 \text{ Lit.},$$

a dagegen ist eine Funktion sowohl des Volumens (Tab. X), wie der Temperatur. Das a-Minimum fällt mit dem $(p\,w^2)$ zusammen. Das krit. Volumen berechnet sich zu 0,0756 statt des experimentellen 0,0744 Lit.; π schwankt zwischen 43,6 und 53,6 statt 49,7 Atm; ϑ ist viel niedriger — 167° bis — 141° statt — 118,8°.

Wasserstoff.

Die Ergebnisse mit diesem Gase sind höchst interessant. Zur Berechnung des $(p\,w^2)$ sind nur

1) A. = Amagat; B. = Bartlett.
2) Loc. cit.

Tabelle XI.

Wasserstoff bei 0° nach Amagat (A.), Nijhoff und Keesom (N. K.), sowie K. Onnes (K. O.) (Auszug).

Autor	p	w	pw^2	a ($b = 0{,}0140$)
N. K.	1	22,405	501,975	+ 0,203
N. K.	33,524	0,68129	15,560	+ 0,021
N. K.	39,546	57963	13,287	+ 0,018
N. K.	44,085	52169	11,998	+ 0,010
N. K.	44,119	52132	11,991	+ 0,009
K. O.	44,996	51953	11,820	— 0,017
K. O.	53,249	43531	10,090	— 0,015
A.	100	2397	5,749	— 0,047
A.	500	0,06085	1,852	— 0,082
A.	1000	3858	1,488	— 0,132
A.	1600	2993	1,434	— 0,174
A.	1700	2904	1,444	— 0,178
A.	1800	2821	1,433	— 0,178
A.	1900	2748	1,434	— 0,180
A.	2000	2679	1,436	— 0,179
A.	2800	2298	1,478	— 0,162

Minimum.

$(p w^2) = 1{,}4330 \quad b = 0{,}0140$
$(p) = 1849 \quad a = 0{,}184$
$(w) = 0{,}02790.$

2 Versuche von Amagat[1]) bei 0° und 15,4°, sowie 3 von Crommelin und Swallow[2]) bei — 236,31°, — 238,29° und — 239,91° (krit. Isoth.) geeignet. $F = \frac{2{,}016}{0{,}08987} = 22{,}43.$

In der Tab. XI gebe ich die Isotherme bei 0° wieder, wobei neben den Amagatschen Daten noch die von K. Onnes und Hyndman[3]), sowie von Nijhoff und Keesom[4]) bei niedrigeren Drucken angegeben sind. Der „Anziehungskoeffizient" a hat sich in den Druckgrenzen 45—2800 Atm. als negativ erwiesen. Die Wasserstoffmolekeln stoßen sich ab. Erst unter kleineren Drucken als 45 Atm. nimmt a positive Werte an. Der Übergangspunkt, wo $a = 0$ ist, liegt etwa bei 44,5 Atm.; ich werde ihn a-Inversionspunkt[5]) nennen.

Auf jeder Isotherme, die in das negative Gebiet hineinragt, kommen zwei solche Punkte vor, wie in der Fig. 3 mit den Koordinaten a und p zu sehen ist. Die Kurve I bei 0° schneidet die Abszisse $a = 0$ in zwei Punkten A und B; der eine A war oben angegeben, der zweite B, graphisch extrapoliert, tritt bei ungefähr 4200 Atm. und bei etwa 0,2 Molliter hervor. Unter den höheren Drucken wird a wieder positiv.

Dasselbe Bild bekommt man mit der 15,4°-Isotherme; der Punkt A liegt hier unter 32 Atm., B unter 4300 Atm. Je höher also die Temperatur ist, desto mehr rücken die beiden Punkte auseinander. In der Fig. 3 sind noch

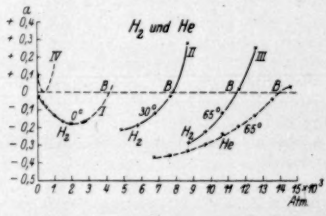


Fig. 3.

die a-Werte aus den Bridgmanschen[1]) Daten bei 30° und 65° abgelegt; wie man sieht, tritt der B-Punkt bei etwa 7800 Atm. im ersten Falle (Kurve II) und bei etwa 11400 Atm. im zweiten (Kurve III) auf.

Umgekehrt, fällt die Temperatur ab, so nähern sich A und B, bis sie schließlich zusammenfallen (Kurve IV, für H_2 bei etwa — 200°); dies ist die Grenzisotherme; bei weiterer Temperaturerniedrigung tritt die a-Kurve vollständig in das positive Gebiet ein. In der Tab. XII haben wir die Isotherme bei — 236,31°; alle a-Werte sind hier positiv.

Tabelle XII.

Wasserstoff bei — 236,31° nach K. Onnes (Auszug).

p	w	pw^2	a ($b = 0{,}0209$)
17,910	0,08362	0,1252	+ 0,210
18,616	7617	1080	+ 0,208
24,113	4805	0,05568	+ 0,201
25,981	4523	5315	+ 0,200
28,120	4308	5219	+ 0,200
29,648	4190	5205	+ 0,200
30,005	4177	5234	+ 0,199
34,767	3914	5328	+ 0,200
40,635	3725	5637	+ 0,199

Minimum.

$(p w^2) = 0{,}05195 \quad b = 0{,}0211$
$(p) = 29{,}20 \quad a = + 0{,}202$
$(w) = 0{,}0422.$

Stellen wir die Ergebnisse für H_2 zusammen (Tab. XIII), so ergibt sich, daß b bei gewöhnlichen

1) Loc. cit.
2) Com. Leiden Nr. 172, 1925, auch Land. Börn. Tab. II, 1, 49.
3) Com. Leiden Nr. 78, 1902, auch Land. Börn. Tab. II, 1, 49.
4) Com. Leiden Nr. 188, 1928, auch Land. Börn. Tab. II, 1, 48.
5) Von den differentialen und integralen Inversionspunkten zu unterscheiden.

1) Proc. Am. Soc. **59**, 173, 1924, auch Land. Börn. Tab. II, 1, 53.

Temperaturen einen konstanten Wert:

$$b = 0{,}0140 \text{ Lit.}$$

besitzt; bei niedrigen Temperaturen erweist sich b auch konstant, jedoch etwas größer:

$$b = 0{,}0209 \text{ Lit.}$$

Ob die Ursache dieser Erhöhung in der Assoziation oder in der Bauänderung der H_2-Moleküle zu suchen ist, läßt sich zur Zeit wegen des Versuchsmangels in den dazwischenliegenden Temperaturen nicht entscheiden.

Die krit. Konstanten lassen sich nicht mit negativem a berechnen; mit positivem a geben sie: $\varphi = 0{,}0629$ statt 0,0650 Lit.; $\pi = 34{,}6$ bis 16,8 statt 12,80 Atm.; $\vartheta = -238{,}5^0$ statt $-239{,}92^0$.

Helium.

Helium verhält sich ähnlich dem Wasserstoffe. $F = \frac{4}{0{,}17845} = 22{,}42$. In der Literatur habe ich nur zwei Isothermen gefunden, aus welchen sich $(p\,w^2)$ berechnen läßt. Die eine ist von Bridgman[1]) bei 65^0 (Tab. XIV, Fig. 3, Kurve V), die andere von Holborn und Otto[2]) bei $-258{,}0^0$ (Tab. XV). Es zeigt sich, daß a, ebenso wie beim Wasserstoffe, negativ ist, wenn die Temperatur (65^0) weit von der kritischen entfernt ist; der zweite a-Inversionspunkt β liegt bei etwa 14000 Atm. Wird die Temperatur sehr niedrig, -258^0, so nimmt a durchaus positive Werte an. Alle Schlüsse, die ich beim Wasserstoffe gezogen habe, gelten auch für das Helium.

Die Konstante b verhält sich auch ähnlich; bei 65^0 ist $b = 0{,}00994$ Lit.; bei -258^0 erhöht sie sich zu $b = 0{,}0160$ Lit. Nur die kritische Temp. $-266{,}5^0$, steht nahe der experimentellen $-267{,}9^0$; φ und π weichen sehr stark ab ($\varphi = 0{,}0480$ statt 0,0606; $\pi = 4{,}181$ statt 2,26 Atm.).

In der Literatur hat man immer vom positiven Koeffizienten a gesprochen; so gibt z. B. A. Eucken[3]) $a = +0{,}244$ für H_2 und $a = +0{,}03253$ für He an; es wurde sogar für H_2 $a = 0$ angenommen. Von einem negativen a-Koeffizienten war nirgends die Rede, obwohl dies eine notwendige Folge der v. d. Waalsschen Gleichung ist. Auf die Frage, ob bei anderen Gasen die negativen a-Werte auftreten können, muß man bejahende Antwort geben; es ist nur eine Frage der Temperatur; betrachten wir die Tab. IV (CO_2), VII (Äthylen), IX (CO), XI (N_2) und XIII (O_2), so sehen wir, daß a mit der Temperatur abfällt; es sollte somit ein Punkt eintreten,

1) Loc. cit.
2) Zeitschr. f. Phys. **38**, 359, 1926, auch Land. Börn. Tab. I, 67.
3) Lehrb. d. chem. Physik 1930, S. 208.

Tabelle XIII.

Wasserstoff. Zusammenstellung.

Autor[1])	Temp.	(p)	$(p\,w^2)$	b	a
A.	15,4	1910	1,502	0,0140	— 0,177
A.	0	1840	1,433	0,0140	— 0,184
				0,0140	
K. O.	— 236,31	29,20	0,0520	0,0211	+ 0,202
K. O.	— 238,29	22,80	0,0388	206	+ 0,196
K. O.	— 239,91	15,80	0,0279	210	+ 0,200
				0,0209	

Tabelle XIV.

Helium bei 65^0 nach Bridgman[2]) (Auszug).

p	w	$p\,w^2$	a ($b = 0{,}00994$)
2905	0,02216	1,473	— 0,359
3874	1908	1,456	— 0,351
4842	1724	1,486	— 0,357
5811	1600	1,536	— 0,365
9683	1328	1,764	— 0,300
12590	1224	1,947	— 0,141
13550	1196	2,003	— 0,035
14520	1176	2,066	+ 0,032

Minimum.

$(p\,w^2) = 1{,}454$ $b = 0{,}00994$
$(p) = 3680$ $a = -0{,}351$
$(w) = 0{,}01988$.

Tabelle XV.

Helium bei $-258{,}0^0$ nach Holborn und Otto[3]).

p	w	$p\,w^2$	a ($b = 0{,}0160$)
1,32	0,9344	1,149	+ 0,020
13,2	0,08915	0,1046	+ 0,029
26,3	4768	0,05985	+ 0,029
39,5	3599	5117	+ 0,029
52,6	3080	4995	+ 0,029
65,8	2775	5067	+ 0,030
79,0	2565	5198	+ 0,032
105,3	2355	5836	+ 0,032

Minimum.

$(p\,w^2) = 0{,}04990$ $b = 0{,}0160$
$(p) = 48{,}7$ $a = +0{,}0289$
$(w) = 0{,}0320$.

wo $a = 0$ ist und weiter ins negative übergeht. Ungefähr schätze ich diese Übergangstemperatur: für CO_2 bei 1000^0, für CO bei 450^0, für O_2 bei 750^0 und für N_2 bei 500^0.

1) A. = Amagat; K. O. = K. Onnes.
2) p und w aus kg/cm² und cm³/g in Atm. und Molliter umgerechnet.
3) p und w in Atm. und Molliter umgerechnet.

Andere Zustandsgleichungen.

Es sind bis jetzt über 50 Modifikationen der v. d. Waalsschen Gleichung bekannt; da die Realität des $p\,w^2$-Minimums experimentell bewiesen wurde, so muß jede Zustandsgleichung dieser Bedingung entsprechen. Nehmen wir, als Beispiel, die Gleichung von M. Reinganum[1]):

$$\left(p + \frac{a(T)}{w^2}\right) w = R\,T\left(1 + \frac{b\,e^{\frac{c}{T}}}{w}\right), \qquad (9)$$

wo a, b und c Konstanten sein sollen, so bekommen wir nach dem Differenzieren bei konstanter Temperatur für das $(p\,w^2)$-Minimum:

$$\left[\frac{\partial\,(p\,w^2)}{\partial\,w}\right]_T = 0 = R\,T. \qquad (10)$$

Das $(p\,w^2)$ soll also nur bei dem absoluten Nullpunkte auftreten, was den Tatsachen widerspricht; ebenso unhaltbar ist die Gleichung von Sutherland[2]) und manche andere.

K. Onnes[3]) entwickelte die Zustandsgleichung in Reihenform:

$$p\,w = A + \frac{B}{w} + \frac{C}{w^2} + \cdots, \qquad (11)$$

worin die Vivialkoeffizienten nur Temperaturfunktionen sind. Multipliziert man (11) mit w und differenziert nach $p\,w^2$ und w bei konstanter Temperatur, so bekommt man schließlich für $p\,w^2$-Minimum:

$$(w) = 2\,b = \sqrt{\frac{C}{A}}. \qquad (12)$$

Fassen wir alles Obige zusammen, so kommen wir zu folgenden allgemeinen Schlüssen.

1. $p\,w^2$-Minimum in bezug auf w bei konstanter Temperatur gibt uns ein Mittel, die v. d. Waalsschen Koeffizienten a und b unabhängig voneinander, sowie für jede Isotherme allein und direkt aus Versuchsdaten zu berechnen. Das Volumen (w) des Gases im $p\,w^2$-Minimum ist gleich $2\,b$.

2. Der Koeffizient b zeigte sich konstant in größeren Temperaturgrenzen; die in der Literatur manchmal geäußerte Meinung, daß er von Temperatur und Druck abhängt, muß als unhaltbar betrachtet werden. Die aus $p\,w^2$-Minimum berechneten Werte sind vollkommen reell; dagegen sind die aus kritischen π und ϑ ermittelten zu hoch, wie es der folgende Vergleich[4]) zeigt:

	b aus krit. Daten	b aus $p\,w^2$-Minimum
CO_2	0,04275	0,0320
O_2	0,03187	0,0250
N_2	0,0396	0,0310
H_2 (nied. Temp.)	0,02653	0,0209
He (nied. Temp.)	0,02342	0,0160

Die Ursache liegt darin, daß man bei Ableitung der krit. Formeln aus der v. d. Waalsschen Gleichung a-Konstanz angenommen hat, was der Wirklichkeit nicht entspricht.

3. Der so berechnete Koeffizient a zeigt sich durchaus nicht konstant; er ist von der Temperatur, sowie vom Volumen abhängig und kann sowohl positive wie negative Werte annehmen, wobei zwei Übergangspunkte, sog. a-Inversionspunkte mit $a = 0$ auftreten. Es sind bis jetzt drei Gase mit einem negativen a bei gew. Temperatur bekannt: Wasserstoff, Neon und Helium; es scheint jedoch nicht ausgeschlossen, daß alle Gase bei genügend hohen Temperaturen einen negativen a-Koeffizienten aufweisen werden.

Warschau, Universitäts Inst. f. anorg. Chemie.

(Eingegangen 13. Juni 1932.)

1) Ann. d. Phys. **6**, 533, 1901.
2) Phil. Mag. (5) **35**, 111, 1893.
3) Com. Leiden Nr. 71 und 74.
4) A. Eucken, loc. cit. S. 208.

Fortschritte in der Nordlichtphotographie.

Von Carl Störmer, Oslo.

Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, Heinrich-Hertz-Gesellschaft und AEG hatten in Fortsetzung der durch Dr. Brüches Nordlichtuntersuchungen angebahnten Zusammenarbeit zwischen deutschen und norwegischen Wissenschaftlern Mittel zur Verfügung gestellt, die im vergangenen Winter ausgedehnten Forschungen über die Momentphotographie des Nordlichtes ermöglichten.

Die Verringerung der Belichtungszeit ist für die Nordlichtforschung nicht nur hinsichtlich der Festlegung schnell beweglicher Erscheinungen von großer Bedeutung, sondern auch die Voraussetzung für die Anwendung der kinematographischen Methode zur Registrierung des zeitlichen Verlaufs eines Nordlichts, wie sie für Feststellungen über eventuelle Parallelität zu anderen Erscheinungen (Heavisideschichtschwankungen, schnelle magnetische Störungen usw.) gebraucht wird. Zur Durchführung der Untersuchungen

hat Dipl. Ing. Bauer, Assistent am photophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule Danzig, mit Apparaten des AEG-Forschungs-Instituts von Dezember bis April im Nordlichtobservatorium Tromsö als Gast gearbeitet.

Ich freue mich, hier kurz über die Hauptergebnisse dieser Untersuchung berichten zu können, die zu einer erfolgreichen Zusammenarbeit mit Direktor Harang und Tönsberg im Nordlicht-Observatorium führten und im Hinblick auf die bereits erzielten Ergebnisse im nächsten Winter hoffentlich fortgesetzt werden.

Durch den Vergleich verschiedener Objektive konnte gezeigt werden, daß das Astro RK-Objektiv dem nächstbesten käuflichen und bisher zur Nordlichtphotographie benutzten Objektiv so wesentlich überlegen ist, daß die Reduktion der Belichtungszeit auf ein Drittel möglich war. Durch Auswahl geeigneter photographischer Emulsionen und Sensibilisierung des Plattenmaterials nach dem Schmiescheckschen Verfahren wurde die Belichtungszeit gegenüber gewöhnlichem Material abermals auf einen Bruchteil herabgedrückt. Mit beiden Verbesserungen gelang es, in einzelnen Fällen die Belichtungszeit bis unter ein Zehntel früherer Zeiten zu reduzieren und so auch bei mässig hellen Nordlichtern Momentaufnahmen mit Belichtungszeiten unter $^1/_2$ Sekunde zu erzielen.

Die starke Verringerung der Belichtung eröffnete Möglichkeiten in mehrerer Hinsicht:

Nordlichtkinematographie. Mit Belichtungszeiten von etwa 1 Sekunde wurden Nordlichter mit dem Kinematographen im Entstehen und Vergehen für dauernd festgehalten. Die so durchgeführte kinematographische Registrierung, die vor Jahren bereits von Krogness und mir mit den damaligen Mitteln angebahnt worden war, wurde unter Verwendung von zwei Kinoapparaten zur Registrierung der Nordlichthöhe angewandt, indem von Bauer und Harang, dem Leiter des Tromsöer Observatoriums, eine gleichzeitige Kinematographie des Nordlichts von den beiden 43 km entfernten Parallaxestationen Tromsö und Tennes mit Erfolg durchgeführt wurde. Bei dieser Gelegenheit gelang die Aufnahme des tiefsten überhaupt bisher beobachteten Nordlichtbogens, der bis unter 70 km Erdbodenabstand herabreichte, eine Feststellung von großem wissenschaftlichem Interesse.

Nordlicht-Farbphotographie. Die handelsüblichen Farbplatten sind so unempfindlich, daß die Aufnahme des Nordlichts mit ihnen bisher nicht gelang. Mit lichtstärkster Optik und sensibilisierten Platten gelang es, von ruhigen Bogen Farbaufnahmen zu machen, die die grüne Farbe sehr naturgetreu zeigen.

Nordlicht-Spektrum. Einen besonderen Erfolg brachte die Reduktion der Belichtungszeiten hinsichtlich des Nordlichtspektrums[1]). Auf sensibilisierten Agfaplatten 810 wurde nach Abfilterung des sichtbaren und ultravioletten Lichtes die Photographie des Nordlichtbogens durchgeführt. Unter Berücksichtigung der Empfindlichkeitsgrenze der Platte und der Filterdurchlässigkeit konnte so der Nachweis erbracht werden, daß das Nordlichtspektrum zwischen 7500 und 8400 ÅE einen bisher unbekannten ultraroten Teil besitzt, eine zweifellos wichtige Entdeckung. Mit dem Nordlichtspektrographen in Tromsö haben inzwischen Vegard[2]) und Harang unter Benutzung derartig sensibilisierter Platten das Spektrum genau untersucht und die Grenze zweier Banden bei 7883 und 8095 AE festgelegt. Nach Vegard handelt es sich dabei um Stickstoffbanden.

Erwähnt sei zum Schluß, daß ich nach Bauers Feststellung der großen Lichtstärke der RK-Objektive und nach Harangs Empfehlung im Auftrag der internationalen Association für Geodäsie und Geophysik 18 Nordlichtkameras für die nächstjährige Arbeit auf der ganzen Welt mit derartigen Objektiven habe ausrüsten lassen. Damit hat dieser Fortschritt in der Nordlichtphotographie schon einen unmittelbaren Nutzen für die internationale Zusammenarbeit im Polarjahr 1932/33 gebracht.

Wir hoffen, daß die deutschen Institute und Gesellschaften für die Fortsetzung dieser Arbeiten trotz der wirtschaftlichen Notlage auch im nächsten Winter die Mittel aufbringen werden. Gerade im Polarjahr wird die Zusammenarbeit im Nordlichtobservatorium in besonderem Maße fruchtbar sein.

1) W. Bauer, Naturw. **20**, 287, 1932.
2) L. Vegard, Naturw. **20**, 268, 1932.

(Eingegangen 8. Juni 1932.)

Bestimmung von Elektrometer-Kapazitäten.

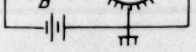
Von R. Rinkel.

Es ist bekannt, daß Elektrometer keine konstante Kapazität haben; diese ist von der Größe des Ausschlags abhängig, mit der sie im allgemeinen wächst. Nachstehend sei ein einfaches Verfahren beschrieben, das die Bestimmung der Elektrometerkapazität in Abhängigkeit vom Ausschlag ermöglicht. Die Genauigkeit kann

natürlich nur mit der Ablesegenauigkeit des Elektrometers selbst parallel gehen. Im Zusammenhang hiermit lassen sich dann auch kleine Kondensatoren bezüglich ihrer Kapazität messen.

Es wurden 3 kleine Zylinderkondensatoren gebaut von 15, 20, 25 cm Länge aus Messingrohr mit einem Stab in der Rohrachse, der durch Bernsteinstopfen an den Enden gelagert ist; die maßgebenden Radien sind $r_1 = 2$ mm, $r_2 = 5$ mm. Pro 1 cm Länge eines solchen Zylinders erhält man die Kapazität $c = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\ln r_2/r_1}$ rein rechnerisch, wenn man zunächst von den Enden absieht; da diese für alle 3 Kondensatoren genau gleich gebaut sind, müssen die zusätzlichen Werte für alle gleich sein und die Unterschiede der Gesamtkapazität ergeben sich rein rechnerisch genau aus den Längenunterschieden der Kondensatoren von je 5 cm; der Unterschied für 5 cm sei D. Die Zylinder werden an langen Seidenschnüren aufgehängt. Infolge der ganz geschlossenen Zylinderform können sich Nebenfelder nicht ausbilden.

Nach dem s. Z. von Harms[1]) angegebenen Verfahren, das auch im Kohlrausch eingehend beschrieben ist, wird nun so geschaltet, wie die Figur zeigt: bei kurzgeschlossenem Elektrometer wird der Kondensator C durch die Batteriespannung



V_0 geladen; die innere Belegung ist mit dem Elektrometer verbunden. V_0 wird durch gewöhnliches Präzisionsvoltmeter gemessen, bevor die Spannung an den Kondensator angelegt ist; dabei muß man die Ablesung sehr schnell vornehmen, um die Batteriespannung möglichst vor Abfall zu bewahren; denn sonst ist die Spannung nachher wieder höher, da die Batterie beim Laden von C praktisch stromlos ist. Man würde dann also einen etwas zu kleinen Wert von V_0 in die Rechnung einsetzen. Hat man eine große Batterie allein für diesen Zweck zur Verfügung, so läßt man das Voltmeter dauernd angeschlossen. Das Aufladen erfolgt zweckmäßig durch einen mit Bernsteinklemme versehenen Stab; alle Schalter sind zu vermeiden, da sonst leicht kleine Zusatzkapazitäten sich ergeben. Alsdann wird B von C getrennt, die Leitung a von E abgenommen und mit C verbunden. Dadurch verteilt sich die Ladung von C auf C und E, an dem nun die Spannung V_1 durch einen bestimmten Ausschlag des vorher geeichten Elektrometers gemessen wird. Es ergibt sich die bekannte Gleichung

$$C V_0 = (C + C_x) V_1, \qquad (1)$$

woraus

$$C\left(\frac{V_0}{V_1} - 1\right) = C_x \qquad (2)$$

als Kapazität des Elektrometers.

Dieselbe Messung wird für alle 3 Kondensatoren vorgenommen, und zwar so, daß jedesmal sich dasselbe V_1 ergibt. Man erreicht das durch passende Wahl von V_0, was durch Probieren leicht gefunden wird. Natürlich muß die Batteriespannung sehr genau regelbar sein (Potentiometer). Konstantes V_1 ergibt auch konstantes C_x. Setzt man für den kleinsten Kondensator $C = C_0 + C_1$, wo C_0 die unbekannte Anfangskapazität, C_1 die aus den Abmessungen zu berechnende Kapazität, also 15 c, für den mittleren Kondensator $C = C_0 + C_2 = C_0 + C_1 + D$, setzt man ferner für die zugehörigen Anfangsspannungen $V_0 = V_0'$ bzw. V_0'', entsprechend für den größten Kondensator $C = C_0 + C_1 + 2D$, so ergibt sich nach einigen Umformungen das Herausfallen von C_x aus der Rechnung und die Anfangskapazität wird

$$C_0 = \frac{C_2 \cdot V_0'' - C_1 V_0' - D \cdot V_1}{V_0' - V_0''}. \qquad (3)$$

Hierin ist nur V_1 durch das Elektrometer zu bestimmen.

Entsprechend kann man je 2 andere der 3 Kondensatoren miteinander kombinieren, wobei nur jedesmal derselbe Wert von V_1 eingestellt werden muß durch passende Wahl von V_0. Hat man so C_0 und damit die genauen Werte C der Kondensatoren erhalten, so ergibt sich der Wert C_x für die V_1 entsprechende Stellung des Elektrometers aus Gl. (2). Dieselben Meßreihen für verschiedene Ausschläge ergeben die Abhängigkeit der Elektrometerkapazität von der Größe des Ausschlags, womit das Instrument auch auf Elektrizitätsmenge geeicht ist. Gleichzeitig hat man sich so einige genaue kleine Normalkondensatoren geschaffen, auf die man sich verlassen kann.

Physikal. Institut der Universität Köln.

(Eingegangen 17. Juni 1932.)

1) Physik. Zeitschr. **5**, 47, 1904.

Zur Interpretation des Curie-Weißschen Gesetzes.

Von C. J. Gorter.

Während die Interpretation des Curieschen Gesetzes

$$\chi = \frac{C_1}{T}, \qquad (1)$$

welches für mehrere Salze der Eisengruppe und der Seltenen Erden gilt, vollkommen klar ist[1]), liegt keine allgemeingültige Interpretation vor des sog. Curie-Weißschen Gesetzes

$$\chi = \frac{C_2}{T - \Theta}, \qquad (2)$$

welches für viele andere paramagnetische Stoffe zu gelten scheint.

Es gibt drei mögliche Interpretationen; jede von diesen scheint in bestimmten Fällen zuzutreffen. Sie fassen alle das Gesetz (2) nicht als streng gültig auf, sondern als zweite Näherung einer abgebrochenen Reihenentwicklung (nach Potenzen von $\frac{1}{T}$). Dies steht nicht in Gegensatz zu den Beobachtungsdaten, denn, wenn T von der Größenordnung von Θ wird; oder T sich um eine Größenordnung ändert, treten im allgemeinen Abweichungen vom Gesetz (2) auf.

Erstens hat man die klassische Auffassung des Weißschen Molekularfeldes, die in seiner klassischen Form streng zum Gesetz (2) führt; betrachtet man die Wechselwirkung zwischen den einzelnen magnetischen Atomen, so erscheint (2) aber als abgebrochene Reihenentwicklung[2]). Die moderne Formulierung dieser Auffassung ist wohl die, daß das Auftreten einer quantenmechanischen Resonanzerscheinung angenommen wird (analog oder entgegengesetzt mit der, welche bei homöopolarer Wechselwirkung auftritt) zwischen den magnetischen Ionen.

Zweitens kann, bei Abwesenheit von Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Atomen, auch eine Boltzmann-Verteilung über einige Niveaus, welche in einem energetischen Abstand klein gegen kT zum Grundterm liegen, in zweiter Näherung zum Gesetz (2) führen[3]).

Und drittens kann man annehmen, daß das magnetische Moment, welches proportional zur Quadratwurzel der Konstante C_1 ist, eine langsam veränderliche Funktion der Temperatur ist. Wenn dann also in erster Näherung das Gesetz (1) gilt, so kann man die zweite Näherung immer in der Form (2) schreiben. Auch Θ, im Sinne der ersten oder zweiten Auffassung gedeutet, könnte eine Funktion der Temperatur sein.

Die erste Interpretation trifft wahrscheinlich zu für die anhydrischen Salze der Eisengruppe; auch die oft auftretende Feldabhängigkeit bei tiefen Temperaturen scheint auf eine Wechselwirkung zwischen den magnetischen Ionen hinzuweisen.

Die zweite Auffassung scheint auf den ersten Blick sehr aussichtsreich. Nimmt man aber an, daß die betrachtete „Feinstruktur" der niedrigen Niveaus in den Fällen der seltenen Erden und den Ionen in der ersten Hälfte der Eisengruppe, von elektrischen Feldern bzw. magnetischer Koppelung mit der Bahnbewegung verursacht wird, so zeigt eine genauere Betrachtung, daß für Lösungen, kubische Kristalle und Kristallpulver Θ dann in erster Näherung Null werden müßte[1]). Vorläufig scheint diese Auffassung also nur für die Gültigkeit des Gesetzes (2) in verschiedenen Kristallrichtungen mit dem nämlichen C_2-Wert und für Erscheinungen im zweiten Teil der Eisengruppe (wo die Bose-Stonersche Magnetonenzahlen nicht stimmen; Co^{++}!) eine Erklärung geben zu können. Ob die ziemlich großen negativen Θ-Werte, welche bei Kristallpulvern der seltenen Erden auftreten können, doch auf Grund der zweiten Auffassung, aber dann als zweite Näherung verstanden werden müssen, oder nach der ersten Auffassung auf Wechselwirkung zwischen den magnetischen Ionen beruhen, ist noch nicht klar[2]).

In der ersten sowohl als in der zweiten Auffassung ist das gebräuchliche Verfahren, worauf man aus C_2 den Wert des magnetischen Momentes (Magnetonenzahl) ableitet, gerechtfertigt.

Die dritte Annahme scheint uns notwendig für das Verständnis der Eigenschaften der Lösungen, welche zum zweiten Teil der Eisengruppe gehören (Ferro-, Nickel-, Kobalt- und Kupri-Lösungen); sie könnte auch bei den anhydrischen Kristallen eine Rolle spielen.

1) Siehe: J. H. Van Vleck, The Theories of electric and magnetic susceptibilities, 1932 und für die Beobachtungsdaten und ältere Literatur: C. J. Gorter, Arch. Teyler III, **7**, 183, 1932.

2) R. Néel, Thèse Strasbourg, 1932.

3) W. J. de Haas und C. J. Gorter, Comm. Leiden 208c; C. J. Gorter, Physica **11**, 171, 1931 und l. c.

1) Diese Tatsache verdanke ich einer Diskussion mit den Herren Dr. H. B. G. Casimir und Prof. H. A. Kramers.

2) Anmerkung bei der Korrektur: O. M. Jordahl, W. G. Penney und R. Schlapp, Phys. Rev. **40**, 637, 1932, geben in einem vorläufigen Bericht über ihre sehr interessanten Rechnungen an, daß für diese Salze die von den inhomogenen elektrischen Feldern verursachten Aufspaltungen von der Größenordnung von kT sind, daß trotzdem aber in beschränktem Temperaturintervall das Gesetz (2), als Folge der Boltzmannverteilung über die verschiedenen Niveaus gelten kann.

Die von der Weißschen Schule und besonders auch von H. Fahlenbrach[1]) ausgeführten Messungen haben gezeigt, daß, wenn man das Gesetz (2) anwendet (was wegen der relativen Kleinheit des Temperaturintervalls fast immer möglich ist), sowohl C_2 als auch Θ von der Vorbehandlung und der Konzentration abhängig sind. So hat Fahlenbrach hingewiesen auf die langsame Bildung einer konzentrationsunabhängigen Modifikation in sehr konzentrierten Lösungen und Foex und Kessler[2]) auf den Einfluß einer Erwärmung auf 100° C. Es ist auffallend, daß die Suszeptibilitäten bei der Herstellungstemperatur der Lösungen (Zimmertemperatur) nur wenig verschieden sind, die Temperaturabhängigkeit [welche in Gl. (2) die Konstante C_2 bestimmt] aber oft sehr stark variiert.

Dieses Benehmen steht in auffallendem Gegensatz zu dem der stark hydratisierten kristallisierten Salze, welche alle bis zu tiefen Temperaturen gut dem Curie-Weißschen Gesetz folgen, mit kleinen Werten von Θ und völlig konstantem C_2.

Es ist schon längst bekannt, daß in derartigen Lösungen sich verschiedene Komplexe bilden können und daß deren relative Häufigkeit abhängt von der Vorbehandlung. Es scheint also sehr plausibel, anläßlich der oben skizzierten Meßresultaten anzunehmen, daß die Häufigkeit oder der Charakter der komplexen Verbindungen sich auch mit der Temperatur ändern kann.

In obigem Gedankengang hat es dann aber keinen Zweck aus dem im Gesetz (2) auftretenden C_2-Wert Magnetonenzahlen zu berechnen. Und dem Resultat Fahlenbrachs, daß in einigen Fällen bei großer Verdünnung die Magnetonenzahlen sich dem Hundschen Werte für freie Ionen nähern, sollte keine physikalische Bedeutung zuzuschreiben sein.

Den Herren Prof. Kramers, Prof. Fokker, Dr. Casimir und Dr. Wiersma möchte ich für freundliche Diskussionen danken.

1) H. Fahlenbrach, Ann. d. Phys. **13**, 265, 1932.

2) G. Foex und E. Kessler, C. R. **192**, 1638, 1931.

Haarlem, Natuurkundig Laboratorium van Teylers' Stichting.

(Eingegangen 17. Juni 1932.)

Bemerkung zu der Arbeit von G. Stetter.

Von M. Laporte.

In seiner interessanten Arbeit, in der Physik. Zeitschr. **33**, 294, 1932, berichtet G. Stetter, daß die Verteilung der Ionenbeweglichkeiten, sicherlich einen geringeren Bereich einnehme, als man es bisher glaubte.

Um seine, von den meinigen[1]) abweichenden Resultate zu erklären, unterzieht Verfasser meine Methode in mehreren Punkten einer Kritik, auf die ich hier eingehen möchte.

1. Es wird die Ungleichmäßigkeit der elektrischen Feldverteilung in der Nähe der Fenster angeführt, um meine Resultate zu erklären; ich muß darauf hinweisen, daß Sorge dafür getragen worden ist, daß das elektrische Feld beiderseits der Fenster, die dem Durchgang der Ionen dienen, gleiche Intensität besitzt.

2. Verfasser wundert sich, daß, wenn ich schon den Einfluß der seitlichen Ionendiffusion betrachte, ich dies nicht auch für die Rück- und Vorwärtsdiffusion in die Bewegungsrichtung tue; ich habe eben experimentell gefunden, daß dieser Effekt zu vernachlässigen ist: die Verteilungskurve der Beweglichkeiten ist nämlich fast dieselbe, ob man die eine oder die andere Methode, die meine experimentelle Einrichtung erlaubt, benutzt. (Konstante Drehgeschwindigkeit der Platten bei Änderung des Feldes, d. h. die Zeit der Diffusion, bleibt konstant, oder umgekehrt, konstantes Feld bei Änderung der Drehgeschwindigkeit, d. h. die Zeit der Diffusion ist veränderlich.)

3. Allerdings habe ich eine sehr starke Poloniumstrahlungsquelle benutzt, aber nur ein ganz geringer Bruchteil der entstehenden Ionen wird verbraucht, d. h. der Bruchteil, der bei jeder Plattenumdrehung durch die Fenster des Gehäuses und der beweglichen Platte dringt, also während der sehr geringen Zeitspanne, wo die engen Fenster sich gegenüberstehen; in der Tat sind die während der Umdrehung gemessenen Ströme sehr gering.

Dagegen ist es möglich, ja wahrscheinlich, daß bei Benutzung einer sehr starken Strahlungsquelle die bedeutende Konzentration von Dissoziationsprodukten der Moleküle (Sauerstoff und Stickstoffatome) die Verteilungskurve verbreitern dürfte. Die Bildung von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes und von Ozon dürfte ähnlich auf die Verteilungskurve wirken.

Neuere Versuche von Zeleny[2]) haben gezeigt, daß das Bestehen von Beweglichkeitsbanden

1) Marcel Laporte, Ann. de Phys. **8**, 466, 1927.

2) Zeleny, Phys. Rev. **34**, 310, 1929; **39**, 39, 1930; Proc. Am. Phil. Soc. LXX, 121, 1931.

vom Alter der Ionen abhängt, d. h. von der Zeit, die den Ionen zur Verfügung steht, um mehr oder weniger komplexe Ionen zu bilden; so scheint es möglich, daß die Breite dieser Banden und ihre Form von den experimentellen Bedingungen abhängen müssen, wodurch die Dissoziationsprodukte der Moleküle oder der chemischen Reaktionen innerhalb des Gases mehr oder minder hohe Konzentrationen erreichen können. Im Einklang mit dieser Auffassung versteht man es, daß Zeleny engere Verteilungsbanden gefunden hat, da der von ihm benutzte Luftstrom immerfort die entstandenen Dissoziationsprodukte entfernte.

Übrigens habe ich mehrfach darauf hingewiesen, daß die Begrenzung der Beweglichkeitsbanden ziemlich unsicher sei. In der Tat geht die Bestimmung der Beweglichkeiten auf die Messung der Stromintensität hinaus; und bei sehr schwachen Strömen, was bei sehr wenig zahlreichen Ionen der Fall ist, wo die Beweglichkeit nahe den Grenzbeweglichkeiten ist, wird die Präzision der Strommessung sehr gering und die relative Wichtigkeit der Korrektionen übertrieben groß.

Wenn man die Unterschiede in Betracht zieht, die sich, wie es scheint, notwendigerweise aus den Experimentalbedingungen und der Apparatempfindlichkeit ergeben, scheint es mir, daß die Zelenyschen Experimente vollauf die sehr wichtige Tatsache bestätigen, die ich festgestellt zu haben glaube, nämlich: innerhalb des Auflösungsvermögens meines Apparates, der Beweglichkeiten k und $k \pm k/16$ noch unterscheiden kann, verteilen sich die Beweglichkeiten kontinuierlich um einen wahrscheinlichsten Wert.

Übrigens hat Zeleny die Tatsache bestätigt, auf die ich hingewiesen habe, daß die Anwesenheit von Wasserdampf in der Luft die Beweglichkeitsbande der positiven Ionen gegen die größeren Beweglichkeiten verschiebe, im Gegensatz zu den negativen Ionen, wo das Gegenteil stattfindet.

(Eingegangen 25. April 1932.)

BESPRECHUNGEN.

P. Lertes, Der Radioamateur. Eine gemeinverständliche Darstellung der Grundlagen der drahtlosen Telegraphie, Telephonie und des elektrischen Fernsehens. 4., vollkommen umgearbeitete und erweiterte Auflage. VIII und 285 S., mit 290 Abb. im Text. Dresden und Leipzig 1931. Verlag Theodor Steinkopff. Kart. RM 10.—, geb. RM 11.50.

Die vorliegende 4. Auflage des bekannten Lertesschen Buches bringt nach einer Darstellung der physikalischen Grundlagen der Radiotechnik zwei Abschnitte, in denen Wirkungsweise und Aufbau der Sende- und Empfangseinrichtungen für drahtlose Telegraphie und Telephonie eingehend behandelt werden. In einem Schlußabschnitt werden die Prinzipien der elektrischen Bildübertragung und des elektrischen Fernsehens besprochen.

Der Verf. hat sich, wie er im Vorwort angibt, die Aufgabe gestellt, für die bastelnde Jugend einen Führer durch das Gebiet der drahtlosen Nachrichtentechnik zu schreiben. Die Lösung dieser Aufgabe ist ihm ausgezeichnet gelungen, so daß das Buch allgemein bestens empfohlen werden kann.

Bei Experimentaluntersuchungen auf allen Gebieten der Physik werden heute Hochfrequenzgeneratoren, Netzanschlußgeräte und Verstärker in großem Umfange verwendet. Da das vorliegende Buch etwa 50 erprobte Schaltungen solcher Geräte mit allen notwendigen Dimensionierungsangaben enthält, wird auch der Physiker es oft mit Nutzen zu Rate ziehen können. W. Hasel.

R. Fleischer und H. Teichmann, Die lichtelektrische Zelle und ihre Herstellung. Mit einer Einführung von H. Dember. (Bd. 27 der Wissenschaftlichen Forschungsberichte, herausgeg. von R. E. Liesegang). 8°. 175 S., mit 201 Abb. u. 29 Tab. Dresden und Leipzig 1932. Th. Steinkopf. Geh. RM 12.—, Geb. RM 13.20.

Das Buch stammt aus der Dresdener Schule, die seit Jahrzehnten die lichtelektrischen Erscheinungen als Hauptarbeitsgebiet mit großem Erfolg erforscht hat. Die Verf. behandeln den Stoff in folgenden Hauptkapiteln: I. Der äußere lichtelektrische Effekt. 126 S. II. Der innere lichtelektrische Effekt. 7 S. III. Becquereleffekt. IV. Sperrschichtphotoeffekt. 15 S. V. Kristallphotoeffekt. Ein reichhaltiges Literaturverzeichnis getrennt nach Originalarbeiten und zusammenfassenden Darstellungen (hier wäre vielleicht G. P. Barnard, Selenzelle, London 1930, s. diese Zeitschr. **32**, 383, 1931, nachzutragen), Autoren-, Firmen- und Sachregister vervollständigen das Werk.

Die Verf. haben sich zum Ziele gesetzt, auf den Stoff so ausführlich einzugehen, daß ein Zurückgreifen auf die Originalliteratur sich im allgemeinen erübrigt". Durch diese beabsichtigte Ausführlichkeit, die natürlich auf der anderen Seite wesentliche Beschränkungen zur Folge hat, wählen sie zu ihren Lesern Fachleute, die sich bereits mit lichtelektrischen Arbeiten vertraut gemacht haben und verzichten auf denjenigen Leser, der als Laie an dieses Gebiet herangeht und für den ein kurzes Besprechen der Meßmethoden, einer einfachsten Verstärkerschaltung für

Photoströme und technischer Anwendungen der Zellen wünschenswert erscheint.

Der Fachmann findet in klarer Gliederung mit wissenschaftlicher Kritik vorgetragen die wesentlichen Erscheinungen der Lichtelektrizität, Einfluß der Gasbeladung, Sensibilisierung, Herstellungsmethoden mit vielen Hinweisen auf die noch nicht in die Literatur übergegangenen Patentschriften; diese Hinweise sind als wesentliche Bereicherung des Literaturverzeichnisses ganz besonders bei dem erstmalig in zusammenfassender Darstellung behandelten Sperrschichtphotoeffekt anzusehen sind. Ein mit vielen Maßskizzen und Abbildungen illustriertes Verzeichnis der zur Zeit im Handel befindlichen Photozellen in- und ausländischer Firmen vervollständigt die Übersicht und enthält noch eine Reihe von Angaben besonderer Herstellungseinzelheiten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Buch als zusammenfassende, reichhaltige Übersicht über die die lichtelektrische Zelle betreffenden Arbeiten jedem Fachmann willkommen sein wird.

M. Rusch.

K. K. Darrow, Electrical Phenomena in Gases. 492 S., mit 91 Fig. Baltimore 1932. The Williams & Wilkins Comp. Geb. 15 sh.

Darrows Buch — seit J. J. Thomsons klassischem Werk „Conduction of Electricity through Gases" die erste umfassende Darstellung in englischer Sprache — beginnt mit den einfachsten Grundlagen, der Ionisation der Atome durch Elektronenstoß, und endet mit einem Kapitel über die Bogenentladung; es umfaßt also nicht nur die eigentliche Physik der Gasentladungen im engeren Sinn, sondern dem Titel entsprechend allgemeiner die elektrischen Vorgänge in Gasen. Um die Disposition und den Umfang des Gebotenen zu erkennen, kann man die 13 Kapitel des Buches etwa in drei Gruppen teilen. Zur ersten gehören die Kapitel 1. „Einsetzen der Ionisation", 2. „Ionisierungswahrscheinlichkeit", 3. „Anregung und Strahlung", 4. „Bremsung und Ablenkung" und 8. „Wiedervereinigung und Anlagerung". Sie enthält also die Darstellung der Elementarprozesse und zwar recht eingehend; eine zusammenfassende Behandlung der Vorgänge an metallischen Grenzflächen hätte vielleicht noch angefügt werden können. In der zweiten Gruppe mit den Kapiteln 5. „Elementare Theorie der Beweglichkeit", 6. „Daten über Beweglichkeit" und 7. „Diffusion der Ionen in Gasen", schreitet der Verfasser bereits zu den weniger einfachen aber immer noch unmittelbar auf die Elementarprozesse zurückführbaren Vorgängen fort. In der dritten Gruppe werden dann die Gasentladungsphänomene im engeren Sinn und mit allen ihren Komplikationen („the profounder mysteries") diskutiert; es gehören hierher die Kapitel 9. „Selbstionisation und Durchbruch", 10. „Raumladung", 11. „Plasma und Sonden" und endlich 12. „Die Glimmentladung" sowie 13. „Die Bogenentladung".

Darrows Buch besitzt die Vorteile der meisten englischen Bücher, vor allem die lebendige und anschauliche Darstellungsweise, ohne an ihrem oft so störenden Fehler, der allzu souveränen Ignorierung nichtenglischer Arbeiten, zu leiden. Jedenfalls hat sich der Verfasser bemüht, insbesondere auch die deutsche Literatur zu berücksichtigen und zu würdigen. Er geht didaktisch vielfach orginelle Wege, so z. B. darin, daß er den Raumladungsbetrachtungen ein besonderes Kapitel einräumt oder die Bedeutung des Langmuirschen Plasmas durch eine in sich abgeschlossene eingehende Darstellung unterstreicht und ganz allgemein darin, daß er — allerdings wohl nicht immer nur zum Vorteil — den Text mit nur sehr wenigen Tabellen und diagrammatischen Veranschaulichungen durchsetzt.

Alles in allem ist dies Buch sicher ein recht gutes Buch und seine Lektüre durchaus zu empfehlen; aber es darf nicht verschwiegen werden, daß gerade dort wo es sich um die eigentlichen Gasentladungen handelt, manches unbefriedigt läßt. Daß die Optik der Glimmentladung, die Kathodenzerstäubung, die Entwicklung der einzelnen Entladungsformen auseinander oder die Diffusionstheorie der Säule — um einige konkrete Beispiele zu nennen — wenn überhaupt zu kurz und nicht ihrer Wichtigkeit für die Theorie entsprechend behandelt werden und wo nun im einzelnen dies anders hätte gemacht werden sollen, ist ganz objektiv vielleicht schwer zu werten. Wer jedoch die Entwicklung der Gasentladungsphysik etwa in den letzten zehn Jahren selbst mitarbeitend verfolgt hat und das ganze Gebiet auch im einzelnen wirklich übersieht, wird diese Lücken empfinden und sozusagen den letzten Schwung, die letzte Abrundung zu einem Gesamtbild, wie sie sich heute immerhin schon vornehmen läßt, und wohl auch eine betontere Gegenüberstellung von bereits Erreichtem und noch Problematischen vermissen.

R. Seeliger.

Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik. IV. Band, Teil 2. Widerstand und Auftrieb. Gr.-8°. VIII und 443 S., mit 245 Abb. Leipzig 1932. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Nach dem ursprünglichen Plane des Herausgebers der „Hydro- und Aerodynamik", Professor Dr. L. Schiller, sollte im zweiten der 3 Teilbände „Widerstand und Auftrieb" und die „Strömung in Rohren und Gerinnen" behandelt werden. Das Gebiet erwies sich als so umfangreich, daß eine weitere Unterteilung notwendig wurde und die Kapitel: Widerstand und Auftrieb als Halbband vorgelegt werden. Als Verfasser der einzelnen Beiträge zeichnen die Herren A. Betz, O. Flachsbart, S. Kiesskalt, H. Muttray, L. Prandtl, L. Schiller und R. Seiferth.

Den Auftakt des Buches bildet ein geschichtlicher Überblick über die hydrodynamische Forschung (Flachsbart), der sich besonders durch einen Hinweis auf die Arbeiten von Leonardo da Vinci auszeichnet; welche Mühe Flachsbart auf die übrigen Zeitabschnitte verwendet hat, geht aus einem beinahe 100 Einzelveröffentlichungen umfassenden Literaturverzeichnis hervor.

Die folgenden Abschnitte über die modernen Versuchseinrichtungen werden durch ein Kapitel von L. Prandtl über Windkanäle eingeleitet; es ist wohl überflüssig zu sagen, daß der Herausgeber zu beglückwünschen ist, daß er gerade Prandtl zu der Bearbeitung dieses Abschnittes verpflichten konnte, und man freut sich, mit welcher Klarheit die wesentlichen Gesichtspunkte, die beim Bau von Windkanälen zu beachten sind, herausgearbeitet sind. Daran schließt sich ein Beitrag von Seiferth und Betz über Wiegeeinrichtungen, Berichtigungsformeln und Versuchsmethoden in aerodynamischen Laboratorien, der einen Überblick von rühmenswerter Vollständigkeit über den derzeitigen Stand der Versuchstechnik gibt.

Auf eine Frage der Flugmechanik, die zwar so alt ist wie die Fliegerei, deren Erforschung durch das Experiment aber erst in den letzten Jahren in Angriff genommen worden ist, geht Betz in dem Abschnitt über die Ermittlung der bei Drehbewegung von Körpern auftretenden Kräfte und Momente ein.

Über Widerstandsforschung im engeren Sinn berichten Muttray und Schiller, ersterer in dem Kapitel: „Die experimentellen Tatsachen des Widerstandes ohne Auftrieb", letzterer in dem Kapitel „Fallversuche mit Kugeln und Scheiben", zwei Kapitel, deren Vergleich ein instruktives Beispiel für die Ziele, Mittel und Schwierigkeiten der Turbulenzforschung gibt.

Den Abschluß des Halbbandes bildet ein vorzüglicher Beitrag von Kiesskalt über „Lagerreibung und Schmierung", von dem eigentlich zu wünschen wäre, daß er als Einleitung vor das Kapitel über „Lager" in jedem modernen Buch über Maschinenelemente gesetzt würde.

Der Wert des Buches wird durch ein umfangreiches Namen- und Sachregister erhöht.

Schilhansl.

Franz Ollendorff, Potentialfelder der Elektrotechnik. 395 S., mit 244 Abb. Berlin 1932. J. Springer. Geb. RM 32.—.

Um dies gleich vorwegzunehmen: Das Einzige, was an diesem ganz vorzüglichen Buch nicht gut ist, ist der Titel, der, viel zu bescheiden gewählt, zunächst kaum den Reichtum des Gebotenen ahnen läßt. Denn was der Verfasser gibt, ist eigentlich ein Lehrbuch der angewandten Potentialtheorie, begrenzt in der Auswahl der behandelten Verfahren nur durch Rücksichten auf den zulässigen Umfang eines solchen Buches; die Beispiele allerdings, deren Durchrechnung gegeben wird — und solche Beispiele nehmen den überwiegenden Teil des Buches ein, dienen aber stets von höherer Warte aus der Entwicklung der mathematischen Methoden — sind zum größten Teil aus der Elektrotechnik genommen. Jedenfalls ist es das Buch, auf das sicher auch viele Physiker schon lange gewartet haben, trotz der neuen Auflage des Riemann-Weber.

Der Aufbau des Ollendorffschen Buches im einzelnen ist nach einer Einführung in die physikalischen Grundlagen nicht nach physikalischen Gesichtspunkten vorgenommen sondern hält sich im wesentlichen an eine fortschreitende Entwicklung der mathematischen Hilfsmittel. Im ersten Hauptteil wird die Konstruktion von Potentialfeldern behandelt (Quellenfelder, Dipolfelder, Polarisation, Stetig verteilte Quellen, Gitterfelder usw.). Der zweite Hauptteil ist dann den Randwertaufgaben gewidmet (Komplexe Integrale, Feldausbildung an scharfen Kanten, Potentialgleichung in Cartesischen Koordinaten, Kugelfelder, Ellipsoidprobleme, Zylinderfelder, Räumliche Spiegelung). Daß die Methodik der höheren Funktionentheorie in vollem Umfang herangezogen wird, ist selbstverständlich; nur alle Probleme, die auf elliptische Funktionen führen, wurden konsequent ausgeschlossen, wie dies leider der zur Verfügung stehende Raum gebot. Ein ausführliches und brauchbares Literaturverzeichnis beschließt das Buch, dessen äußere Ausstattung dem Inhalt Ehre macht. Wer als Physiker mit Aufgaben aus der Potentialtheorie zu tun hat und Freude hat an eleganten mathematischen Entwicklungen, möge sich also, um dies zu wiederholen, durch den Titel nicht täuschen lassen und sich dies Buch als nützliches Hilfsmittel bei der Arbeit und wohl auch als Helfer für manche Vorlesungen kaufen.

R. Seeliger.

J. Stobbe, Astronomische Beobachtungsmethoden. Aus dem Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. II, Teil 2, Heft 11. Gr.-8°. 157 S., mit 49 Abb. und 2 Tafeln. Berlin und Wien 1931. Urban & Schwarzenberg. Preis RM 11.—.

Zunächst, alles in allem eine außerordentlich erfreuliche Zusammenfassung der ja heute so vielartigen astronomischen Beobachtungsmethoden. Am ersten dürfte vielleicht der Biologe Anlaß zur Kritik haben, denn wenn auch Helligkeitsgleichung, Purkinjeeffekt usw. vom Verfasser besprochen wurden, so wäre es doch denkbar, daß der Physiologe an solchen Stellen ein etwas weiteres Eingehen und entsprechende Literaturhinweise gerne sehen würde. Für den Astronomen füllt Stobbes Arbeit eine gewisse Lücke in der Literatur aus, da etwa das Handbuch der Astrophysik nicht jedem zugänglich und erschwingbar ist, die entsprechenden Abschnitte im neuen Müller-Pouillet aber notgedrungen sehr knapp gehalten werden mußten, hier aber dem Benutzer wohl praktisch alle Beobachtungsverfahren so geboten werden, daß man sich zunächst orientieren, und dann an Hand der reichlichen Literaturzitate tiefer in eine Einzelfrage einarbeiten kann. Etwas stiefmütterlich sind nur die lästigen Einflüsse unserer Erdatmosphäre auf die Beobachtungen (Luftunruhe, Refraktion, Extinktion usw.) behandelt. Angesichts des nach Umfang und Ausstattung niedrigen Preises möchte ich Stobbes Buch besonders allen Studierenden wärmstens empfehlen. Sein Inhalt sei durch die Kapitelüberschriften kurz gekennzeichnet:

I. Positionsmessungen an Meridiankreisen und (den heute seltener benutzten) azimutalaufgestellten Instrumenten, Positionsmessungen an parallaktisch aufgestellten Instrumenten (vor allem also Positionsmikrometer und photographische Ortsbestimmung).

II. Messungen und Größe der Art der Strahlung, die Größenklassen, Farbenindex, Spektralklassen, Temperaturbestimmung, Radialgeschwindigkeit, die verschiedensten Arten der Photometrie und Kolorimetrie, spektralanalytische Beobachtungen verschiedener Art, besondere Beobachtungsmethoden der Sonnenphysik.

J. Hopmann.

Georg v. Hevesy und Fritz Paneth, Lehrbuch der Radioaktivität. Zweite, völlig umgearbeitete Auflage, mit 50 Fig. im Text. Leipzig 1931. Verl. Joh. Ambr. Barth. Brosch. RM 22.—, geb. RM 24.—.

In diesem Lehrbuch liegt eine kurzgefaßte Darstellung des Gesamtgebietes der Radioaktivität vor. Die chemische Seite ist ebenso wie die physikalische behandelt und auch die Beziehungen zu den Nachbardisziplinen, zur Medizin, Biologie, Mineralogie und kosmischen Physik fehlen nicht. In klarer ansprechender Darstellung stellt das ganze im Gegensatz zu den umfangreichen „Handbüchern" ein „Lehrbuch" dar, im wahrsten Sinne des Wortes. Selbst schwierigst in gemeinfaßliche Darstellung zu bringende Kapitel, wie die Beziehung der Quantenmechanik zur Radioaktivität sind den Studenten bzw. dem Forscher des Nachbargebietes in prägnantem Auszug näher gebracht. — Nur Hochschullehren von jahrelanger Forschungs- und Lehrerfahrung, wie den beiden verdienten Verfassern, konnte diese glücklich-fesselnde Darstellung gelingen. Ein großer Erfolg ist dem Buche sicher.

Erich Marx.

H. Blasius, Wärmelehre. Physikalische Grundlagen vom technischen Standpunkte. VIII und 232 S., mit 87 Abb. und 13 Tabellen. Hamburg 1931. Verlag Boysen & Maasch. Geh. RM 6.—, geb. RM 7.50.

Dieses Buch behandelt das umfangreiche Gebiet der Wärmelehre unter weitgehender Berücksichtigung der technischen Anwendungen. In der Art der Darstellung ist hervorzuheben, daß sämtliche Begriffe und Gesetze an Zahlenbeispielen aus den grundlegenden Messungen entwickelt werden, wodurch der behandelte Stoff größte Gegenständlichkeit gewinnt. Das Buch kann dem Physikstudenten zur Belebung seiner Studien aufs beste empfohlen werden und dürfte auch durch die zahlreichen Beispiele für Übungen vorteilhafte Dienste leisten. R. Hermann.

F. Trendelenburg, Fortschritte der physikalischen und technischen Akustik. II und 132 S., mit 80 Abb. Leipzig 1932. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Preis kart. RM 4.80.

Trendelenburg hat in der Zeitschrift für Hochfrequenztechnik drei Serien zusammenfassender Berichte publiziert: 1926 über „Methoden und Ergebnisse der Klangforschung", 1928 über „neuere akustische und insbesondere elektroakustische Arbeiten" und 1931 über „Fortschritte der Akustik unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten der angewandten Akustik". Diese Arbeit von 1931 ist im vorliegenden Buche als Sonderabdruck gegeben, was sehr zu begrüßen ist. Bei der außerordentlich raschen Entwicklung der technischen Akustik ist eine solche Zusammenfassung für jeden, der sich auf dem laufenden halten oder sich einarbeiten will, recht wertvoll. Behandelt werden: Meßmethoden, Schallempfänger und Schallsender, Gehör und Sprache, Raum- und Bauakustik, Schallaufzeichnung, Tonfilm. Hervorzuheben ist die ausgezeichnet knappe und doch sehr inhaltsreiche Darstellung mit umfangreicher Literaturangabe. Erwünscht gewesen wäre nur noch eine übersichtliche Zusammenstellung aller Trendelenburgschen Arbeiten, etwa am Schluß des Bändchens. H. Hörig.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Systemnummer 8: Jod. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Bearbeitet von R. J. Meyer und E. Pietsch. Lieferung 1: Das Element Jod. Verfasser: W. Roman. Gr.-8°. IX u. 244 S., mit 16 Fig. 8. Aufl. Berlin 1931. Verlag Chemie G. m. b. H., Preis RM 37.—, Subskr. RM 28.50.

In einer Vorbemerkung heben die Herausgeber hervor, daß das Element Jod wegen seiner Vielgestaltigkeit und Beweglichkeit von chemischer und physikalischer Seite besonders viel bearbeitet wurde. Diese Reichhaltigkeit des Materials rechtfertigt es, von diesem Band, der die Halogene abschließen wird, zunächst einmal das Element und sein Verhalten als Lieferung für sich herauszubringen. Das Buch ist eine in sich geschlossene und wohlgelungene Monographie. Besonders das für ein Handbuch sehr zähe Kapitel der Lösung und Verteilung des Jods wurde in sehr handlicher Form gemeistert. Hervorzuheben sind auch die sorgfältigen Angaben über das vielfältige Vorkommen des Jods in Organismen und Organen, sowie die ausführlichen atomphysikalischen und analytischen Teile. Schwab.

Pohl — Schnippenkötter — Weyres, Physik für höhere Lehranstalten. Oberstufe. Gr.-8°. 326 S., mit 450 Abb. und 19 Bildnissen. Berlin und Bonn 1932. Ferd. Dümmlers Verlag. Geb. RM 5.90.

Das genannte Buch ist modern hinsichtlich der Einteilung des Lehrstoffes (Aufbau der Körper aus Molekeln und Atomen; Bewegung der Körper; Physik des Atoms; Physik des Äthers), in der Auswahl des Stoffes (für die Schule Unwesentliches ist stark gekürzt wiedergegeben, dafür eingehende Behandlung wichtiger technischer Probleme der Gegenwart) und schließlich in der Darstellung. Letzteres zeigt sich besonders bei Behandlung der Strömung (Stromlinienbilder, Schleppversuche), vor allem aber in der Elektrizitätslehre. Zum großen Vorteile des Buches sind hier Ideen, Abbildungen und Versuchsanordnungen aus den bekannten Büchern von R. W. Pohl und besonders von Roller-Pricks allenthalben eingearbeitet worden. Was die elektrischen Maßeinheiten anlangt, so haben sich die Verf. angesichts der abwartenden Haltung der Schulphysiker den Mie-Pohlschen Vorschlägen gegenüber noch nicht entschließen können, alles in technischen Einheiten auszudrücken; es finden sich also neben diesen noch die absoluten. Das Buch ist als Stammbuch für alle Schularten gedacht, enthält mithin wesentlich mehr Stoff als für einzelne Schulgattungen erforderlich und angebracht ist. Das interessante Buch kann warm empfohlen werden. Wolf.

Ch. Fabry, Cours de Physique. Tome I. 4°. 659 S., mit 339 Fig. Paris. Gauthier-Villars et Cie. Preis 150 fr.

Das Werk enthält im I. Teil die klassische Thermodynamik (mit thermodynamischen Betrachtungen über die Kompressibilität von Flüssigkeiten und die elastischen Eigenschaften fester Körper), im II. Teil Schwingungslehre und Akustik, im III. Teil Elektrodynamik und Elektrostatik, endlich in einem Anhang ein Verzeichnis der Hauptwerke der französischen und ausländischen physikalischen Literatur.

Die Ausstattung des Werkes und die Darstellung des Stoffes ist ähnlich wie in den in dieser Zeitschrift **33**, 231, 1932 besprochenen Büchern von Lafay. Fabry weist in dem Vorwort darauf hin, daß die Schüler der École Polytechnique, für die das Buch bestimmt ist, einerseits eine gute mathematische Vorbildung mitbringen, daß sie andererseits die Physik gründlich lernen sollen, und er sucht dieses Ziel mit großem pädagogischen Geschick zu erreichen. Auch die Übungsbeispiele am Schluß jedes Kapitels werden dazu beitragen. Aber — ebenso wie Lafay — verzichtet auch Fabry darauf, neuere Forschungsergebnisse zu erwähnen. (Um ein Beispiel herauszugreifen: Er bringt die Kompressibilität und Ge-

frierpunktsänderung von Wasser bei hohen Drucken, bis 2846 Atm., während diese Daten seit 1923 durch Bridgman bis etwa 15 000 Atm. bekannt sind.) Die Figuren sind vielfach, besonders wenn es sich um die Darstellung von Instrumenten handelt, von einer geradezu kindlichen Primitivität. Unter den 339 Figuren findet sich keine einzige Halbton-Reproduktion.

Im Anhang werden die Handbücher von Chwolson, Müller-Pouillet sowie von Wien und Harms angeführt, nicht aber das von Geiger und Scheel.

v. Angerer.

C. Drucker und A. Finkelstein, Galvanische Elemente und Akkumulatoren. VIII, 425 S., mit 140 Figuren. Leipzig 1932. Akademische Verlagsgesellschaft. RM 34.—, geb. RM 36.—.

Über das Gebiet der galvanischen Elemente und Akkumulatoren sind bisher zusammenfassende Bearbeitungen äußerst spärlich erschienen, obgleich die absolute technische Bedeutung dieser chemischen Stromquellen fast ständig gestiegen ist. Es ist das Verdienst der Verfasser neben den physikalisch-chemischen Grundlagen die zuweilen recht undurchsichtigen und in ihrer Wirkung nicht immer geklärten Einzelheiten der Herstellung in anschaulicher Weise erläutert zu haben. Die neuesten Verfahren der Massenfabrikation werden an Hand zahlreicher Abbildungen beschrieben. Über ein Drittel des Buches nimmt ein gut durchgearbeitetes Patentverzeichnis ein. Für den Praktiker dieses Spezialgebietes wird das Buch ein unentbehrliches Nachschlagewerk sein. Den zahlreichen Erfindern neuer Elemente kann das Studium dieses Buches dringend empfohlen werden. Auch der Wissenschaftler wird in der Darstellung der Probleme zahlreiche Anregungen finden, zumal die Kenntnis wichtiger Nebenreaktionen noch ungeklärt ist.

O. Werner.

A. Carrelli, La Teoria Quantistica. Esposizione critica della nuova fisica. 200 S. Roma 1931. Scuola Tipografica Pio X.

Das Buch enthält in engem Rahmen eine vollständige Übersicht über alle wesentlichen Tatsachen und Entwicklungen der älteren Fassung der Quantentheorie und der aus ihr erwachsenen modernen Quantenmechanik.

G. Beck.

K. Küpfmüller, Einführung in die theoretische Elektrotechnik. 285 S., mit 320 Abb. Berlin 1932. J. Springer. Geh. RM 18.—, geb. 19.50.

Der Verfasser betont in dem Vorwort, daß sich die Sprache der Elektrotechnik zum Teil nicht unerheblich von der der Physik entfernt hat, und daß der Studierende nicht in der Lage ist, das für ihn Notwendige aus der großen Stoffmenge herauszufinden. Bei der Entwicklung der theoretischen Elektrotechnik sind daher vom Verfasser insbesondere die den elektrotechnischen Anwendungen zugrunde liegenden physikalischen Gesetzmäßigkeiten herausgearbeitet worden. Das Buch ist daher mehr als eine Theorie und behält in allen seinen Teilen die engste Verbindung mit praktischen Nutzanwendungen unter besonderer Berücksichtigung der modernsten Probleme. Die sehr lebendige Darstellung wird unterstützt durch Beispiele, Tabellen und durch eine für ein theoretisches Lehrbuch ungewöhnlich hohe Zahl von Abbildungen. Der auf dem elektroakustischen Gebiete oder in der Fernmeldetechnik arbeitende Physiker wird in diesem Buche viele Anregungen finden.

O. Werner.

W. Spannhake, Kreiselräder als Pumpen und Turbinen. I. Band. Grundlagen und Grundzüge. Gr.-8°. VIII und 320 S., mit 182 Textabb. Berlin 1931. J. Springer. Geb. RM 26.10.

Der den Lesern dieser Zeitschrift durch seine Behandlung der Kreiselpumpen und Turbinen im Handbuch der Experimentalphysik wohlbekannte Verfasser bringt hier den ersten Band eines auf breiterer Basis angelegten Lehrbuchs der „Kreiselräder als Pumpen und Turbinen". Wie schon aus dem Titel hervorgeht, werden beide Maschinen, die Arbeits- und die Kraftmaschine, wie es ihrer gemeinsamen hydrodynamischen Grundlage entspricht, in völlig einheitlichem Aufbau nebeneinander behandelt. Dies, wie das Bestreben des Verfassers, die physikalische Anschauung neben der rechnerischen Durchführung gleichermaßen zu ihrem Recht kommen zu lassen, wird dem durchaus modern geschriebenen Buch auch unter den technisch interessierten Physikern sicher Freunde schaffen. Die Physiker seien noch besonders darauf hingewiesen, daß der vorliegende erste Band in seinem ersten Kapitel (65 Seiten) eine sehr exakte Einführung in die klassische und die moderne Strömungslehre enthält.

L. Schiller.

Berichtigung

zur Arbeit von F. Regler, Wien, „Ein neuer Weg zur röntgenographischen Untersuchung der Vorgänge bei der elastischen und plastischen Verformung polykristalliner Metalle", Physik. Zeitschr. 33, Nr. 11, 435—438, 1932.

Seite 438, linke Spalte, Zeile 27 von oben soll es heißen: .... deren Halbwertsbreite, bzw. Gesamtbreite, nach .... statt .... deren Halbwertsbreite nach.

Seite 438, linke Spalte, Zeile 34 von oben soll es heißen: .... und im elastischen Gebiet ebenfalls linear mit der Durchbiegung zunehmen .... statt .... und ebenfalls linear mit der Durchbiegung zunehmen.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Techn. Hochschule Dresden Dr. Ing. Horst Teichmann für Physik, Dr. Hans Kopfermann in der philosophischen Fakultät der Universität Berlin für Physik, Dr. A. Chwala an der Technischen Hochschule Wien für technische Kolloidchemie.

Ehrungen: Prof. Dr. P. Debye an der Universität Leipzig wurde zum ord. Mitglied der K. Vetenskaps Societeten in Upsala und der Akademie der Wissenschaften I Nuovi Lincei, in Rom ernannt.

Ernannt: Der Privatdozent für Mathematik an der Universität Köln Dr. Karl Dörge zum a. o. Professor ebenda.

Gestorben: Der Leiter des Forschungsinstitutes für Photochemie in Urska Dr. Max Leo.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.